

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau

JP 62-501917



## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<b>(51) International Patent Classification 4 :</b> C10M 135/00 // (C10M 135/00 C10M 135:02, 135:18, 135:36)	<b>A1</b>	<b>(11) International Publication Number:</b> WO 86/ 04601 <b>(43) International Publication Date:</b> 14 August 1986 (14.08.86)
<b>(21) International Application Number:</b> PCT/US86/00176 <b>(22) International Filing Date:</b> 29 January 1986 (29.01.86) <b>(31) Priority Application Number:</b> 696,839 <b>(32) Priority Date:</b> 31 January 1985 (31.01.85) <b>(33) Priority Country:</b> US  <b>(71) Applicant:</b> THE LUBRIZOL CORPORATION [US/ US]; 29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, OH 44092 (US). <b>(72) Inventors:</b> DiBIASE, Stephen, A. ; 504 East 266th Street, Euclid, OH 44132 (US). DAVIS, Kirk, Emerson ; 2105 Aberdeen Drive, Euclid, OH 44143 (US). <b>(74) Agents:</b> BOZICEVIC, Karl et al.; The Lubrizol Corporation, 29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, OH 44092 (US).		<b>(81) Designated States:</b> AT (European patent), AU, BE (European patent), BR, CH (European patent), DE (European patent), DK, FI, FR (European patent), GB (European patent), IT (European patent), JP, NL (European patent), NO, SE (European patent).  <b>Published</b> <i>With international search report.</i> <i>With amended claims.</i>
<b>(54) Title:</b> SULFUR-CONTAINING COMPOSITIONS, AND ADDITIVE CONCENTRATES AND LUBRICATING OILS CONTAINING SAME		
<b>(57) Abstract</b> <p>Sulfur-containing, oil-soluble compositions which are useful as lubricating oil additives, particularly in lubricants containing little or no phosphorus. In one embodiment, the compositions of the invention comprise (A) at least one metal salt of at least one dithiocarbamic acid of the formula: <math>R_1(R_2)N-CSSH</math>, wherein <math>R_1</math> and <math>R_2</math> are each independently hydrocarbyl groups in which the total number of carbon atoms in <math>R_1</math> and <math>R_2</math> is sufficient to render the metal salt oil-soluble, (B) at least one oil-soluble sulfurized organic compound, and (C) at least one auxiliary corrosion-inhibitor. In other embodiments, the compositions also contain (D) at least one detergent/dispersant. Lubricating oil compositions containing the compositions of the invention exhibit improved oxidation-corrosion-inhibiting properties, anti-wear properties, and/or extreme pressure properties. Such lubricating compositions containing less than about 0.1% by weight of phosphorus also exhibit good compatibility with nitrile seals.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

## ⑫ 公表特許公報(A)

昭62-501917

⑬ 公表 昭和62年(1987)7月30日

⑭ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 10 M 135/00  
141/10

識別記号

庁内整理番号

2115-4H  
2115-4H※審査請求 未請求  
予備審査請求 未請求

部門(区分) 3(3)

(全 26 頁)

⑮ 発明の名称 硫黄含有組成物、および該硫黄含有組成物を含有する添加濃縮物および潤滑オイル

⑯ 特 願 昭61-500996

⑰ 出 願 昭61(1986)1月29日

⑱ 翻訳文提出日 昭61(1986)9月30日

⑲ 国際出願 PCT/US86/00176

⑳ 国際公開番号 WO86/04601

㉑ 国際公開日 昭61(1986)8月14日

優先権主張 ㉒ 1985年1月31日 ㉓ 米国(US) ㉔ 696839

⑳ 発 明 者 デイビアゼ、ステファン エー アメリカ合衆国 オハイオ 44132, ユークリッド, イースト  
ウハンドレッドシツクスティシツクス ストリート 504㉑ 出 願 人 ザ ルブリゾル コーポレーション アメリカ合衆国 オハイオ 44092 ウィグリーフ, レークランド  
ジョン ブールバード 29400

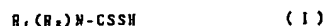
㉒ 代 理 人 弁理士 山本 秀策

㉓ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CH(広域特許), DE(広域特許), DK, FI, FR(広域特許), GB(広域特許), IT(広域特許), JP, NL(広域特許), NO, SE(広域特許)

最終頁に続く

## 請求の範囲

1. (A) 次式の少なくとも1種のジチオカルバミン酸の少なくとも1種の金属塩:

ここでR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は各独立の炭化水素基で、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>の炭素原子の総数は該金属塩を油溶性にするのに十分な数である。

(B) 少なくとも1種の油溶性硫化有機化合物、および

(C) 少なくとも1種の補助的腐食阻害剤、

を含有する油溶性組成物。

2. 前記ジチオカルバミン酸塩のR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>が各独立にアルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリール、またはアルキル基である請求の範囲第1項に記載の組成物。3. 前記R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>が少なくとも2炭素原子を含むアルキル基である請求の範囲第2項に記載の組成物。

4. 前記金属塩(A)の金属が多価金属である請求の範囲第1項に記載の組成物。

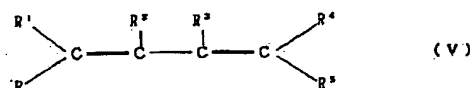
5. 前記硫化有機化合物が芳香族スルフィド、アルキルスルフィド、アルケニルスルフィド、芳香族ポリスルフィド、アルキルポリスルフィド、アルケニルポリスルフィド、硫化オレフィン、硫化カルボキシル酸エステル、硫化エステルオレフィン、硫化オイル、又はそれらの混合物である請求の範囲第1項に記載の組成物。

6. 前記硫化有機化合物が硫化オレフィンである請求の範囲第5項に記載の組成物。

7. 前記硫化オレフィンが少なくとも1種のジエノフィールと少なくとも1種の脂肪族共役ジエンとで構成される硫化ディールスーアルダー付加物である請求の範囲第6項に記載の組成物。

8. 前記ジエノフィールがα, β-エチレン不飽和脂肪族カルボン酸エステル、カルボン酸アミド、ハライド、ニトリル、アルデヒド、ケトン、又はそれらの混合物を含有する請求の範囲第7項に記載の組成物。

9. 前記脂肪族共役ジエンが次式に相当する請求の範囲第7項に記載の組成物:

ここでRからR<sup>2</sup>は水素、アルキル、ハロ、アルコキシ、アルケニル、アルケニルオキシ、カルボキシ、シアノ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、フェニルおよび置換フェニル基から成る群から独立に選択され、該置換フェニル基では、RからR<sup>2</sup>に相当する1から3個の置換基がフェニル基に置換されており;又はR, R<sup>2</sup>, R<sup>2</sup>およびR<sup>2</sup>は上に示されたもので、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>はアルキレン基であって共同して環状ジエンを形成する。10. 前記R<sup>2</sup>とR<sup>2</sup>が水素であり、そしてR, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>およびR<sup>2</sup>

が各独立の水素、ハロ、または低級アルキルである請求の範囲第9項に記載の組成物。

11. 前記ジエノフィールが、少なくとも1個、しかし2個を超えない-C(O)OR。基を含み該基のR。が約40炭素原子までの飽和脂肪族アルコールの残基であることによりさらに特徴づけられる請求の範囲第8項に記載の組成物。

12. 前記ジエノフィールがビベリレン、イソブレン、メチルイソブレン、クロロブレン、1, 3-ブタジエン、またはそれらの混合物である請求の範囲第9項に記載の組成物。

13. 前記ジエノフィールが1, 3-ブタジエンである請求の範囲第12項に記載の組成物。

14. 前記ジエノフィールがアクリル酸またはメタクリル酸のエステルである請求の範囲第12項に記載の組成物。

15. 前記硫化ジエノフィールスーアルダー付加物(B)が硫黄とジエノフィールスーアルダー付加物との約0.5:1から約10:1のモル比での反応生成物を含有する請求の範囲第7項に記載の組成物。

16. 硫黄のジエノフィールスーアルダー付加物に対する前記モル比が約4:1を下まわる請求の範囲第15項に記載の組成物。

17. 硫黄のジエノフィールスーアルダー付加物に対する前記モル比が約1:1を下まわる請求の範囲第15項に記載の組成物。

18. (A)と(B)との前記重量比が約1:10から約50:1の範囲である請求の範囲第1項に記載の組成物。

19. 前記補助的腐食阻害剤(C)がジメルカプトチアジア

ゾールの少なくとも1種の油性性誘導体である請求の範囲第1項に記載の組成物。

20. 少なくとも1種の油性性分散剤/界面活性剤(D)をも含む請求の範囲第1項に記載の組成物。

21. 少なくとも1種の灰を生じる界面活性剤と少なくとも1種の無灰界面活性剤との混合物を含む請求の範囲第20項に記載の組成物。

22. 潤滑オイル組成物を調製するのに有用な組成物であって、

(A) 次式の少なくとも1種のジチオカルバミン酸の少なくとも1種の油性性金属塩；



ここで該金属は2価金属であり、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は各独立のアルキル基で、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>の炭素原子の総数は該塩を油性性にするのに十分な数である。

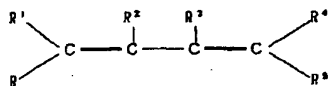
(B) 少なくとも1種の油性性硫化オレフィン、および

(C) 少なくとも1種の補助的腐食阻害剤、

を含有する組成物。

23. 前記硫化オレフィンが硫黄と少なくとも1種のジエノフィールスーアルダー付加物との反応生成物を含有し、該硫黄の該付加物に対するモル比が約4:1を下まわる請求の範囲第22項に記載の組成物であって、該付加物は実質的に少なくとも1種のジエノフィールと少なくとも1種の脂肪族共役ジエンとの1:1の付加物から成り、該ジエノフィールはα, β-

エチレン不飽和脂肪族カルボン酸エステル類、カルボン酸アミド類、ケトン類、アルデヒド類、ニトリル類およびハライド類から成る群から選択され、該脂肪族共役ジエンは次式に相当する：



ここでRからR<sup>5</sup>は水素、アルキル、ハロ、アルコキシ、アルケニル、アルケニルオキシ、カルボキシ、シアノ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、フェニル、および置換フェニル基から成る群から独立に選択され、該置換フェニル基ではRからR<sup>5</sup>に相当する1から3個の置換基がフェニル基に置換されており；又はR, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は上記のとおりであり、そしてR<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>はアルキレン基であって共同して環状化合物を形成する。

24. 前記R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が少なくとも約2個の炭素原子を含む請求の範囲第23項に記載の組成物。

25. 前記R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>がそれぞれ水素であり、R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>およびR<sup>5</sup>が各独立の水素、クロロ、又は低級アルキルである請求の範囲第23項に記載の組成物。

26. 前記ジエノフィールが、少なくとも1個、しかし2個を超えない-C(O)OR。を含み、該基においてR。は約40炭素原子までの不飽和脂肪族アルコールの残基であることによりさ

らに特徴づけられる請求の範囲第23項に記載の組成物。

27. 前記ジエノフィールがビベリレン、イソブレン、メチルイソブレン、クロロブレン、1, 3-ブタジエン、またはそれらの混合物である請求の範囲第25項に記載の組成物。

28. 前記ジエノフィールがアクリル酸またはメタクリル酸のエステルである請求の範囲第26項に記載の組成物。

29. 前記金属が亜鉛である請求の範囲第23項に記載の組成物。

30. 前記腐食阻害剤がジメルカプトチアジアゾールの少なくとも1種の油性性誘導体である請求の範囲第22項に記載の組成物。

31. 前記硫化オレフィン(B)がモノハロゲン化イオウのオレフィンとの、次いでアルカリ金属モノスルフィドおよび遊離硫黄との反応により得られる多硫化オレフィンを含有する請求の範囲第22項に記載の組成物。

32. 前記硫化オレフィン(B)がオレフィンと硫化水素および硫黄との反応により調製される請求の範囲第22項に記載の組成物。

33. 少なくとも1種の界面活性剤/分散剤(D)をも含む請求の範囲第22項に記載の組成物。

34. 少なくとも1種の灰を生じるマグネシウム含有界面活性剤を含む請求の範囲第23項に記載の組成物。

35. 実質的に不活性で通常液体の稀釈剤を含み、請求の範囲第1項に記載の組成物を約20から約90重量%の割合で含有

する添加濃縮物。

36. 実質的に不活性で通常液体の稀釈剤を含み、請求の範囲第20項に記載の組成物を約20から約90重量%の割合で含有する添加濃縮物。

37. 実質的に不活性で通常液体の稀釈剤を含み、請求の範囲第22項に記載の組成物を約20から約90重量%の割合で含有する添加濃縮物。

38. 実質的に不活性で通常液体の稀釈剤を含み、請求の範囲第33項に記載の組成物を約20から約90重量%の割合で含有する添加濃縮物。

39. 潤滑粘度を有するオイルを主成分として、請求の範囲第1項に記載の組成物を少量であるが特性を改善する量含有する潤滑オイル組成物。

40. リンを約0.1重量%を下まわる割合で含有する請求の範囲第39項に記載の潤滑オイル組成物。

41. リンをジチオリン酸塩として約0.1重量%を下まわる割合で含有する請求の範囲第39項に記載の潤滑オイル組成物。

42. 実質的にリンを含まない請求の範囲第39項に記載の潤滑オイル組成物。

43. 潤滑粘度を有するオイルを主成分として、請求の範囲第20項に記載の組成物を少量であるが特性を改善する量含有する潤滑オイル組成物。

44. 潤滑粘性度を有するオイルを主成分として、請求の範囲第22項に記載の組成物を少量であるが特性を改善する量含有する潤滑オイル組成物。

#### 明 細 書

発明の名称：硫黄含有組成物、および該硫黄含有組成物を含有する添加濃縮物および潤滑オイル

#### 技術分野

本発明は、硫黄含有組成物に関する。この硫黄含有組成物は油溶性であり、潤滑オイルの添加剤、特にリンをほとんど含有しないかもしくは全く含有しない潤滑オイルの添加剤として有用である。さらに詳しくは、本発明は、リンをほとんど含有しないかもしくは全く含有しない潤滑剤、および少なくとも一種のジチオカルバミン酸金属塩、少なくとも一種の硫化有機化合物、および少なくとも一種の補助腐食阻害剤を含有する組成物に関する。

#### 発明の背景

有機化合物の硫化により調製される種々の組成物、そして特にオレフィンおよびオレフィン含有化合物は、業界でこれら生成物を含有する潤滑剤のかたちで知られている。イソブテン、ジイソブテンおよびトリイソブテンのようなオレフィン類を、種々の条件下で硫黄と反応させて得られる典型的な硫化化合物は、例えば、ケミカルレビュー (Chemical Rev

有する潤滑オイル組成物。

45. 潤滑粘性度を有するオイルを主成分として、請求の範囲第33項に記載の組成物を少量であるが特性を改善する量含有する潤滑オイル組成物。

46. 前記硫化化合物(B)が硫化ディールスーアルダー付加物であり、硫黄の付加物に対するモル比が約1:1を下まわり、そして該金属塩(A)が亜鉛塩である請求の範囲第40項に記載の潤滑組成物。

iews) 65, 237 頁 (1965) に記載されている。その他の文献では、このようなオレフィン類と硫化水素および元素硫黄とを反応させて主としてメルカプタン類を生成させる反応が記載されている。この反応では、スルフィド類、ジスルフィド類および高級ポリスルフィド類もまた、副生成物として生成する。このような反応は、ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサエティ (J. Am. Chem. Soc.) 60, 2452 頁 (1938) および米国特許第 3,221,056 号、第 3,419,614 号および第 4,191,659 号に開示されている。米国特許第 3,419,614 号では、メルカプタンの収率を上げるための方法が開示されている。それによれば、オレフィンと、硫化水素および硫黄とを種々の塩基性物質の存在下、高温で反応させる。米国特許第 4,191,659 号はオレフィンの硫黄と硫化水素混合物との高压下、触媒存在下での反応に続いてアルカリ金属硫化物で処理することによる硫化組成物の調製を記載している。潤滑組成物への添加物としての硫化天然油および合成油の使用は、例えば米国特許第 2,299,813 号および第 4,360,438 号などの文献で示唆されている。

ディールスーアルダー付加物は硫化されて硫黄含有組成物を形成することができ、この硫黄含有組成物は、特に、種々の潤滑オイルの極圧および抗摩耗添加物として有用であることもまた知られている。米国特許第 3,632,566 号および再発行特許第 27,331 号には、このような硫化ディールスーアルダー付加物およびこの付加物を含む潤滑剤の開示がある。これ

らの特許では、硫黄のディールス-アルダー付加物に対する比はモル比で約 0.5:1.0 から 10.0:1.0 であることが記載されている。これらの特許では、組成物中に安定な硫黄をできる限り多量に使用することが通常望ましく、そのため、1モル過剰量の硫黄が通常用いられる。上記特許に開示された潤滑組成物は、潤滑組成物の性質を向上させるために通常使用されるその他の添加物を含有していてもよい。このような添加剤としては、例えば、分散剤、清浄剤、極圧剤、および抗酸化-抗摩耗添加剤などがある。しかし、潤滑剤の使用目的によっては、上記硫黄組成物は、多目的の添加剤としては必ずしも充分ではなかった。

有機リンおよび金属有機リン化合物が、極圧剤および抗摩耗剤として潤滑オイル中に広く使用されている。このような化合物としては、硫化リンとテルペンチンの反応生成物のようなホスホ硫化炭化水素類；ジ炭化水素置換フォスファイトおよびトリ炭化水素置換フォスファイトを含むリンエステル類；およびジアルキルジチオリン酸亜鉛のようなジチオリン酸金属塩が含まれる。有機リン化合物、そして特にジアルキルジチオリン酸金属塩を使用することに関連する毒性の問題ゆえに、リンを低レベルで含有し、しかも許容しうる酸化抑制および抗摩耗特性を有する潤滑組成物を開発する必要がある。リンを低レベルで含有する潤滑剤はまた、リンがガソリンエンジンからの噴出を制御するのに使用される触媒コンバーターに対して触媒毒を示す傾向にあるという観点

からも望ましい。

ジチオカルバミン酸の多価金属塩類が知られており、これらはオイル添加物として有用であることが述べられている。これらの塩類は、オイルの好ましくない金属成分を引きはなす役割と、抗酸化剤として働く2つの役割とを有する。潤滑オイルには、種々のジチオカルバミン酸多価金属塩類と他の化学添加剤との組合せを含有することが記載されている。この化学添加剤は、前記ジチオカルバミン酸塩類と組み合わせる潤滑オイルに添加されたときに所望の改善された性質を発揮するものである。例えば、米国特許第 2,999,813号には、硫化鉱油およびジチオカルバミン酸多価金属塩類を含有する潤滑組成物が開示されている。より好ましくは、この組成物は、ナフテン脂肪酸の鉛石鹸をも含有する。鉱油、ジチオカルバミン酸類の金属塩類およびカップリング剤を含有する潤滑組成物の調製法は、米国特許第 2,265,851号に開示されている。前記カップリング剤としては、例えば、アルコール類、エステル類、ケトン類およびその他の安定な酸素含有物質がある。米国特許第 2,394,536号には、有機スルフィド類およびジチオカルバミン酸の塩類を含む潤滑オイル組成物が開示されている。有機スルフィド類は、通常、式  $R_1(S)_nR_2$  で示され、ここで、 $R_1$  および  $R_2$  は脂肪族基であり、 $n$  は 1, 2 または 3 である。

米国特許第 2,805,996号にはアミン-ジチオカルバミン酸塩錯体を潤滑オイル組成物に使用する開示がある。そして、

米国特許第 2,947,695号には、潤滑オイル類を調製するのに有用な油溶性の添加組成物を調製するのにジチオカルバミン酸多価金属塩類の混合物を使用するのが有利であることが述べられている。

#### 発明の要旨

次の(A) および(B) を含有する油溶性組成物が開示されている：

(A) 次式の少なくとも一種のジチオカルバミン酸の少なくとも一種の金属塩：



ここで  $R_1$  および  $R_2$  は、それぞれ独立して炭化水素基であり、 $R_1$  および  $R_2$  の炭素原子の総数はこの金属塩が油溶性となるのに充分な数である。

(B) 少なくとも1種の油溶性硫化有機化合物、および

(C) 少なくとも1種の補助腐食阻害剤。

硫化有機化合物は一般的には、芳香族スルフィド、アルキルスルフィド、アルケニルスルフィド、芳香族ポリスルフィド、アルキルポリスルフィド、アルケニルポリスルフィド、硫化オレフィン、硫化カルボン酸エステル、硫化エステルオレフィン、硫化オイル、またはそれらの混合物から選択される。補助コロジオン阻害剤の特別の例はジメルカプトチアゾールの油溶性誘導体である。本発明の組成物はまた少な

くとも1種の油溶性分散剤または界面活性剤を含んでよい。本発明の油溶性の組成物を含有する濃縮添加物および潤滑オイル組成物もまた開示されている。本発明の油溶性組成物は、特に、リンをほとんど含有しないかしくはリンを全く含有しない潤滑オイルに特に有用である。

#### 好ましい実施態様の詳細な説明

本発明の油溶性組成物の成分(A) は次式の少なくとも一種のジチオカルバミン酸の少なくとも一種の金属塩である：



ここで  $R_1$  および  $R_2$  は、それぞれ独立して炭化水素基であり、 $R_1$  および  $R_2$  の炭素原子の総数はこの金属塩が油溶性となるのに充分な数である。

炭化水素基  $R_1$  および  $R_2$  は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルカリール基またはアラルキル基でありうる。 $R_1$  と  $R_2$  とは共同してポリメチレンおよびアルキル置換ポリメチレン基でなる基を形成し、それにより窒素とともに環状化合物を形成してもよい。通常、前記アルキル基は、少なくとも2個の炭素原子を有する。前記金属塩の金属は、一価の金属であっても多価金属であってもよい。しかし、一般に所望量のアルカリ金属塩を含有するオイル溶液を調製するのが困難であるため、多価金属がより好ましい。適当な多価金属としては、例えば、アルカリ土類金属、亜鉛、カドミウム、マ

グネシウム、錳、モリブデン、鉄、銅、ニッケル、コバルト、クロム、鉛などが含まれる。第II族金属がより好ましい。

本発明の油溶性組成物に用いられるジチオカルバミン酸金属塩を選択する際には、その金属塩が十分に油溶性である限り $R_1$ 、 $R_2$ および金属は自由に選択されうる。ミネラルベースストックの性質およびタイプ、および処理潤滑オイルの目的とする供給時のタイプは、金属塩の選択に重要な影響を与える。

ジチオカルバミン酸金属塩の混合物もまた本発明に有用であると考えられる。このような混合物は、まずジチオカルバミン酸の混合物を調製した後、この酸混合物を金属塩に変えるか、または、種々のジチオカルバミン酸の金属塩を調製してこれらを混合することにより調製される。つまり、本発明組成物に組み入れられる混合物は、異なったジチオカルバミン酸金属塩化合物の単なる物理的混合物であるか、または、同一の多価金属原子に結合した異なったジチオカルバミン酸塩のグループである。

アルキル基の例としては、エチル、プロピル、ブチル、アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシル、トリデシル、ペンタデシルおよびヘキサデシル基があり、これらの異性体も包含される。シクロアルキル基の例としては、シクロヘキシルおよびシクロヘプチル基が、そしてアラルキル基の例としては、ベンジルおよびフェニルエチル基が含まれる。ポリメチレン基の例としては、ペンタおよびヘキサメ

チレン基が含まれ、そしてアルキル置換ポリメチレン基の例としては、メチルペンタメチレン基、ジメチルペンタメチレン基などが含まれる。

本発明の組成物の成分(A)として有用なジチオカルバミン酸金属塩の特定例としては、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジアミルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ(2-エチルヘキシル)ジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸カドミウム、ジオクチルジチオカルバミン酸カドミウム、オクチル-ブチルジチオカルバミン酸カドミウム、ジブチルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジオクチルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジセチルジチオカルバミン酸カドミウム、ジアミルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジイソプロピルジチオカルバミン酸ナトリウムなどが包含される。

本発明の組成物に用いられる種々のジチオカルバミン酸金属塩は、当業者に公知であり既知の手法により調製されうる。

本発明の油溶性組成物の成分(B)は少なくとも1種の油溶性硫化有機化合物を含有する。市販の種々の硫化有機化合物が本発明組成物の成分(B)に利用でき、これらの化合物は一般に次式で表される：



ここでSは硫黄であり、xは1から約10の値の数であり、 $R$ と $R_1$ は同一または異なる有機基である。この有機基は炭化水素基または置換炭化水素基でありうる。この置換炭化水素基は、アルキル、アリール、アラルキル、アルカリール、ア

ルカノエート、チアゾール、イミダゾール、ホスフロチオン酸塩、 $\beta$ -ケトアルキル基などを含む。この実質的な炭化水素基は、他の置換基、例えばハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、メルカプト、アルコキシ、アリーロキシ、チオ、ニトロ、硫酸、カルボン酸、カルボン酸エステルなど、を有し得る。

本発明の組成物における成分(B)として有用な硫化組成物のタイプの特定期には芳香族スルフィド、アルキルスルフィド、アルケニルスルフィド、芳香族ポリスルフィド、アルキルポリスルフィド、アルケニルポリスルフィド、硫化オレフィン、硫化カルボン酸エステル、硫化エステルオレフィン、硫化オイル、およびそれらの混合物が含まれる。この様な油溶性硫化組成物の調製は公知の文献に述べられている。

本発明に用いられる硫化有機化合物はジベンジルスルフィド、ジキシリルスルフィド、ジセチルスルフィド、ジパラフィンワックススルフィド、ジパラフィンワックスポリスルフィド、分解ワックスと発煙硫酸とで得られるスルフィド類などの芳香族スルフィドおよびアルキルスルフィドであり得る。芳香族スルフィドおよびアルキルスルフィドを調製する1つの方法に塩素化炭化水素の無機スルフィドの塩合が含まれ、これにより2つの分子の各塩素原子がはずれ、そして各分子の結合可能な原子が二価硫黄原子に結合する。一般にこの反応は元素硫黄に結合する。

本発明の組成物で有用なジアルケニルスルフィドの例は米

国特許第2,446,072号に述べられている。これらのスルフィドは、亜鉛または類似の金属（一般に酸塩の形である）の存在下で、3から12個の炭素原子を含むオレフィン炭化水素を、元素硫黄とを反応させることにより調製できる。この型のスルフィドの例に6,6'-ジチオビス(5-メチル-4-ノナン)、2-ブチニルモノスルフィド、2-ブチニルジスルフィド、2-メチル-2-ブチニルモノスルフィドおよび2-メチル-2-ブチニルジスルフィドがある。

本発明の組成物における成分(B)として有用な硫化オレフィンには、オレフィン（好ましくは3~6炭素原子を含む）またはそれに由来する低分子量のポリオレフィンを、硫黄、一塩化硫黄および/または二塩化硫黄、硫化水素などの硫黄含有化合物と反応させることにより調製される。硫化オレフィンがある。

本発明の組成物に用いられる硫化有機化合物は、鉱油、ラード油、脂肪族アルコールと脂肪酸または脂肪酸カルボン酸とに由来するカルボン酸エステル（例えばオレイン酸ミリスチルおよびオレイン酸オレイル）、マッコウジラ油、合成マッコウジラ油置換体、および合成不飽和エステルまたはグリセライド、を含む天然油または合成油の処理により調製されるであろう硫化オイルであろう。安定な硫化鉱物質潤滑オイルは、適切な鉱物質潤滑オイルを約1~5%の硫黄と、約175℃を越える温度で好ましくは約200℃~約260℃の温度で数時間加熱して銅に対し実質的に非腐食性の反応生成物

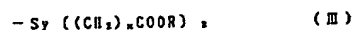
を得ることにより得られる。このようにして硫化された植物質潤滑油は、パラフィン、ナフテン、またはその混合ベース組製油から得られる留出物または残留油であろう。同様に、硫化ラード油のような硫化脂肪油は、ラード油を約10~15%の硫黄と約150℃の温度で均一な生成物を得るのに十分な時間加熱することにより得られることができる。

本発明の組成物で有用な硫化脂肪酸エステルは、硫黄、硫黄モノクロリド、および/または硫黄ジクロリドを不飽和脂肪酸エステルと高温で反応させることにより調製できる。典型的なエステルにバルミトリン酸、オレイン酸、リシノール酸、ペトロセリン酸、パルセン酸、リノール酸、リノレン酸、エリオステアリン酸、リカン酸などの、 $C_{10}-C_{24}$ の不飽和脂肪酸の $C_{10}-C_{24}$ アルキルエステルがある。トール油、亜麻仁油、オリーブ油、ひまし油、ピーナツ油、菜種油、魚油、マッコウクジラ油などの動物脂肪および植物油から得られるような混合不飽和脂肪酸エステルから調製される硫化脂肪酸エステルもまた有用である。硫化され得る脂肪酸エステルの特例にラウリルトール酸、オレイン酸メチル、オレイン酸エチル、オレイン酸ラウリル、オレイン酸セチル、リノール酸セチル、リシノール酸ラウリル、オレオリノール酸ラウリル、オレオステアリン酸ラウリルおよびアルキルグリセリドがある。

本発明の組成物の成分(B)に用いられる有機硫黄含有化合物の他の群に、オレフィンモノ、ジカルボン酸の硫化脂肪酸

エステルがある。例えば炭素原子1から30の脂肪族アルコールは、アクリル酸、メタクリル酸、2,4-ペンタジエン酸などのモノカルボン酸、またはフマル酸、マレイン酸、ムコン酸など、のエステル化に用いることができる。これらのエステルの硫化は元素硫黄、一塩化硫黄および/または二塩化硫黄で行われる。

本発明の組成物に用いることができる硫化有機化合物の他の群に次の一般式で示されるジエステルスルフィドがある：



ここでxは約2から約5、yは1から約6、好ましくは1から約3であり、そしてRは約4から約20個の炭素原子を有するアルキル基である。このR基は、本発明の組成物の油への溶解性を保つに充分大きい直鎖基または分枝鎖基であろう。典型的なジエステルには、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸およびヘキサン酸などのチオジアルカン酸の、プチル、アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、トリデシル、ミリスチル、ペンタデシル、セチル、ヘプタデシル、ステアリル、ラウリル、およびエイコシルジエステルがある。ジエステルスルフィドのうち、特定の例が3,3'-チオジプロピオン酸ジラウリルである。

一つの好ましい実施態様では、本発明の組成物に用いられる硫化有機化合物に硫化オレフィンが含まれる。例えば有機ポリスルフィドは、米国特許第2,708,199号に従って、4またはそれ以上の炭素原子を含むオレフィンをスルホクロル化

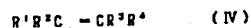
し、さらに無機高級ポリスルフィドで処理することにより調製され得る。

1つの実施態様として、硫化オレフィンは、(1)一塩化硫黄と化学量論的に過剰の低炭素原子オレフィンとを反応させること、(2)得られた生成物を、アルコール-水溶液でモル比2:1を超えない遊離硫黄の存在下で、アルカリ金属スルフィドで処理すること、および(3)この生成物を無機塩基と反応させることにより、得られる。この手順は米国特許第3,471,404号に示されており、従って米国特許第3,471,404号の開示を、硫化オレフィンのこの調製手順と生成した硫化オレフィンについての議論に対して、ここで引用文献として採用する。一般にオレフィン反応物は約2から5個の炭素原子を含み、例としてエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、アミレンなどがある。簡単に述べると、最初の段階で、一塩化硫黄を一塩化硫黄1モル当り1から2モルのオレフィンと反応させ、そして反応を約20から80℃の温度で反応物を混合して行わせる。第2段階では、第1段階の生成物をアルカリ金属好ましくはナトリウムスルフィド、および硫黄とで反応させる。この混合物は、硫黄1グラム原子当り約2.2モルまでの金属スルフィドから成り、そして第1段階の生成物に対するアルカリ金属スルフィドのモル比は、第1段階生成物1モル当り約0.8から約1.2モルの金属スルフィドである。一般に、第2段階はアルコールまたはアルコール-水溶液の存在下、還流条件下で行われる。このプロセスの第3段階は、約

1から約3%の塩素を含むホスホ硫化オレフィンと無機塩基との水溶液中での反応である。水酸化ナトリウムのようなアルカリ金属の水酸化物が使用される。この反応は塩素含量が0.5%を下まわるまで続けられ、そして反応は約1から24時間の間、還流条件下で行われる。

本発明の組成物に有用な硫化オレフィンはまた、高圧下、触媒存在下でオレフィン化合物と、硫黄と硫化水素との混合物とを反応させ、次いで低沸点物質を除去することにより調製され得る。本発明に有用な硫化組成物調製の手順は、米国特許第4,191,659号に示されており、この開示を有用な硫化組成物の調製法の記述についてここで引用文献として採用する。本特許で述べている付属的な最終段階は、活性硫黄の除去、例えばアルカリ金属スルフィド処理による除去である。

この方法により硫化されそして本発明の組成物に用いられるオレフィン化合物は自然界に広く分布している。それらは少なくとも1つのオレフィン二重結合を有しており、それは非芳香族二重結合と定義される；すなわち2つの脂肪族炭素原子を連結するものである。最も広い解釈では、このオレフィンは次式で示される：



ここで $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ のそれぞれは水素または有機基である。一般に、土式において水素でないRは $-C(R^5)_2$ 、 $-COOR^5$ 、 $-CON(R^5)_2$ 、 $-COON(R^5)$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、 $-X$ 、 $-YR^5$ または $-Ar$ などの基により満たされるであろう；

ここで各R<sup>1</sup>は独立に水素、アルキル、アルケニル、アリール、置換アルキル、置換アルケニル、または置換アリールであるが、但しどの2つのR<sup>1</sup>基もアルキレンまたは置換アルキレンであり得、それにより約12個までの炭素原子の環を形成する；

Rは1当量の金属カチオン（好ましくは第1族または第2族、例えばナトリウム、カリウム、バリウム、カルシウム）；

Xはハロゲン（例えば塩素、臭素、またはヨウ素）；

Yは酸素または2価硫黄；

Arは炭素原子が約12個までのアリール基または置換アリール基。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>のどの2つも共にまたアルキレン基または置換アルキレンを形成し得る；すなわち、オレフィン化合物は脂環式となり得る。

上述の置換成分中の置換基の性質は通常厳密なものではなく、どの置換基も、潤滑環境と和合するものまたは和合し得るもので、意図する反応条件下で妨害しないものであれば有用である。従って、用いられる反応条件下で有害的に分解するほど不安定な置換化合物は考慮されない。しかし、ケトまたはアルデヒドのようなある置換基はうまく硫化できる。適切な置換基の選択は当業者に知られており、または基礎実験でわかる。そのような置換基の典型は、上述の成分の他にヒドロキシ、アミジン、アミノ、スルホニル、スルフィニル、スルホン酸塩、ニトロ、リン酸塩、亜リン酸塩、アルカリ金属メ

ルカプトなどのいずれかである。

オレフィン化合物は皆通、水素でない各R<sup>1</sup>が独立にアルキル、アルケニル、またはアリールであるか、または（鎖環ではないが）相当する置換基であるものである。モノオレフィン化合物およびジオレフィン化合物、特に前者、が好ましく、またとくに末端モノオレフィン炭化水素、すなわち、R<sup>2</sup>とR<sup>4</sup>が水素でR<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>がアルキルまたはアリール、特にアルキル（すなわちオレフィンが脂肪族である）である化合物が好ましい。炭素原子が約3から30、特に約3から16（最も頻繁には9より少ない）を有するオレフィン化合物が特に望ましい。

イソブテン、プロピレン、およびそれらの二量体、三量体、四量体およびそれらの混合物は、特に好ましいオレフィン化合物である。これらの化合物のうち、イソブチレンとジイソブチレンは、それらの有用性と、それから調製され得る特に高い硫黄含有組成物のために、特に望ましい。

市販の硫黄と硫化水素が通常この硫化反応の目的に使われ、そして通常含まれている不純物は好ましくない結果を与えない。従って、市販のジイソブテンは本質的に2つの異性体を含んでいると信じられており、そしてこの混合物が本発明に従って用いられる。

オレフィン化合物1モル当りの硫黄と硫化水素の量は、それぞれ約0.3~3.0グラム原子、そして約0.1~1.5モルである。好ましい範囲はそれぞれ約0.5~2.0グラム原子と約0.4~1.25モルである。回分操作において、反応物はこの範

囲になるようなレベルで入れられる。半連続操作および連続操作では、これらは物質収支に基づく限りどの様な比でも混ぜ合わせられ、これらの比率の間の量で消費されるように存在する。従って、例えば、もし最初に反応容器に硫黄だけを入れる場合、オレフィン化合物と硫化水素は所望の比に達するような比で加え増やしていく。

硫化反応が起こる温度範囲は一般に約50℃~350℃である。好ましい範囲は約100℃~200℃で、約125℃~180℃が最も適当である。反応は高圧下で行われる；これは多分自発的圧力であり通常そうである（すなわち反応の進行の間に自然に生じる圧力）が、また外から加圧しても良い。反応の間に生じる正確な圧力は、系の設計と操作、反応温度、および反応物と生成物の蒸気圧などの因子に依存し、そしてそれは反応の間に変動するであろう。

反応混合物に硫化触媒として有用な物質を入れることはしばしば有利である。これらの物質は酸性、塩基性または中性であろう。有用な中性物質および酸性物質に「スーパーフィルトロール」のような酸性化粘土、p-トルエンスルホン酸、ジアルキルジチオリン酸、およびリン酸ベンタスルフィドのようなリン酸スルフィドがある。

好ましい触媒は塩基性物質である。これらは水酸化ナトリウム、酸化カルシウムおよび硫化ナトリウムなどの無機硫化物や無機塩であろう。しかし、最も望ましい塩基性触媒はアンモニアやアミンを含む窒素塩基である。アミンには一級、

二級および三級炭化水素化アミンがあり、ここで炭化水素基はアルキル、アリール、アラルキル、アルカリルなどであり、約1~20個の炭素原子を含む。適当なアミンにはアニリン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、ドデシルアミン、ナフチルアミン、獣脂アミン類、N-エチルジプロピルアミン、N-フェニルベンジルアミン、N,N-ジエチルブチルアミン、m-トルイジンおよび2,3-キシリジンがある。さらに有用なものに、ピロリジン、N-メチルピロリジン、ピペリジン、ピリジンおよびキノリンなどの複素環式アミンがある。

好ましい塩基性触媒には、アンモニア、およびアルキル基に約1~8個の炭素原子を有する一級、二級および三級アルキルアミンが含まれる。この型の代表的アミンはメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-sec-ヘキシルアミンおよびトリ-n-オクチルアミンである。これらのアミンの混合物はアンモニアとアミンとの混合物と同様、用いることができる。

用いられる触媒物質の量は、一般にオレフィン化合物の重量の約0.05~2.0%である。好ましいアンモニアおよびアミン触媒の場合、オレフィン1モル当り約0.0005~0.5モルが好ましく、そして約0.001~0.1モルが特に望ましい。

また反応混合物中には、触媒としてまたは上述の1つまたはそれ以上の触媒の希釈剤として、水が存在してもよい。水



が存在する場合、その量はみつうオレフィン化合物の約1～25重量%である。しかし、水の存在は必須ではなく、従ってある型の反応装置を用いる場合、反応を実質的に無水条件で行うのが有利であろう。

方法は通常水以外の溶媒や希釈剤なしで行われる。しかし、時には、実質的に不活性で通常液体の有機希釈剤を反応に用いることが望ましいだろう。適切な希釈剤の性質は当業者には容易にわかるであろう。

反応が完了するのに必要な時間は、試薬、その比率、反応温度、触媒の有無、および試薬の純度に依存して変動する。反応の経過は反応容器内の圧力をモニターすることにより簡単に追える；反応は圧力レベルが一定値になれば完了と見なすことができる。

上述の手順による硫化混合物の調製に続いて、実質的に全ての低沸点物質を除去する。これら低沸点物質の性質は用いる反応物の量と型、そして反応条件により変動する。それはまた、臭いや発火性の考慮、反応物と副産物のリサイクリングの必要性などと同様、硫化産物の使用などに従いある程度変動する。最も頻繁に、この生成物は、ASTMの手順D93で決められているように、約30℃、好ましくは約70℃、さらには約100℃を越える発光点であるべきである。ASTM手順D56およびD1310も参照されたい。

オレフィン化合物のような出発物質に加えて、低沸点物質にはしばしばメルカプタンやモノスルフィドが、特に出発オ

レフィンが9個より少ない炭素原子を含んでいる場合、含まれ、そしてこれらの環境下では生成物はそのような出発物質、メルカプタンおよびモノスルフィドをわずかに約5重量%含むことが好ましい。もしこれら物質が周囲の圧力と温度で気体であれば、それらは反応容器を換気するとにより、一部は簡単に除去されるであろうし、また必要に応じてそれらをリサイクリングさせようだろう。揮発性出発物質が少ない場合、常圧での蒸留または真空蒸留や真空ストリップングなどの方法をとる必要があるだろう。他の有用な方法は窒素のような不活性ガスを適当な温度と圧力で混合物に通すことである。大規模なガスクロマトグラフィーや分子蒸留もまた有用である。

反応混合物に存在するいかなる固体も、多くの場合、液体生成物を単にそそぎ出すことにより、簡単に除かれるであろう。もしさらに固体の除去が望まれるなら、濾過または遠心分離などの従来の方法が用いられるであろう。

本発明方法におけるさらに付随的な段階は、上述のようにして得られた硫化産物を処理して活性硫黄を減じることである。“活性硫黄”とは銅および同様の物質のさびを生じる形の硫黄を意味する。活性硫黄が減少されるべき場合、当該分野で知られているいくつかの方法のどれかが用いられる。例証的方法は米国特許第3,498,915号に述べられているようなアルカリ金属スルフィドでの処理である。

他の付随的処理が、硫化組成物の臭い、色およびさびの特性のような質の改善に用いられるであろう。これらにはスー

パーフィルトロールのような酸性粘土での処理、および白土、活性炭、アルミナ粘土などでの濾過がある。塩基性触媒を用いる場合はこのような処理はしばしば不要である。

この様にして調製された硫化組成物の正確な化学的性質は明確にはわかっていない。従って、調製方法の用語でそれらを表すのが最も簡便である。しかし、9個より少ない炭素原子、特に7個より少ない炭素原子を含むオレフィンで調製される場合、それらは原理的にはジスルフィド、トリスルフィドおよびテトラスルフィドを含むと思われる。これら硫化組成物の硫黄含量は通常、約2～60重量%、好ましくは約25～60重量%、最も望ましくは約40～50重量%である。

このようにして硫化オレフィンを調製する方法は以下の実施例で例証される。これらおよび以下の実施例、そして明細書と請求の範囲の他の部分で、特記しなければ、部およびパーセントはすべて重量基準である。

#### 実施例 I

硫黄 (526 部、16.4モル) を、攪拌機と内部冷却コイルを装備したジャケットのついた高圧反応器に仕込む。ガス状反応物を導入する前に、冷却塩水をコイルに循環させ反応器を冷却する。反応器を密封後、約2 torrまで脱気し、冷やし、イソブテン 920部 (16.4モル) と硫化水素 279部 (8.2モル) を反応器に仕込む。外部のジャケットに蒸気を通し反応器を約182℃の温度まで、約1.5時間を越えて加熱する。この加熱の間、約168℃で最大圧力1350psigに達する。反応温度の

ピークに達する前に圧力は低下し始め、ガス状反応物が消費されるに従って一定の低下を続ける。反応温度約182℃で約10時間後、圧力は310～340psigであり、そして圧力の変化速度は1時間当たり約5～10psigである。未反応の硫化水素とイソブテンを回収系に出す。反応器の圧力が大気圧まで低下した後、硫化混合物を液体として回収する。

この混合物に約100℃で窒素ガスを吹きつけ、未反応のイソブテン、メルカプタンおよびモノスルフィドを含む低沸点物質を除く。窒素ガス吹きつけ後の残留物を5%のスーパーフィルトロールと攪拌し、珪藻土濾過助材で濾過する。この濾液は42.5%の硫黄を含む所望の硫化組成物である。

#### 実施例 II

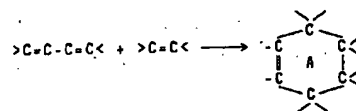
硫黄 (151 部) を実施例 I に示したのと同様の反応器に仕込む。硫黄を160℃に加熱し、反応器を密封し、脱気する。硫化水素 (72部) を反応器にゆっくり約4.5時間かけて加える。その後、硫化水素が約3.8部入った後に、触媒n-ブチルアミン 1.6部を加える。硫黄、触媒、および約10部の硫化水素が入っている反応器に、イソブチレン (157部) を、イソブチレンと硫化水素の添加速度が全ての硫化水素を加えるまで硫化水素がモル数で10%過剰を維持するように、ゆっくり加える。残りのイソブチレンの添加を157部全てが入るまで続ける。先の添加および反応期間を通し、温度は、必要があれば時々冷却して160℃～171℃の範囲に維持する。反応を5時間、171℃で維持し、次いで未反応の硫化水素とイソ

ブチレンを容器の圧力が大気圧に低下するまで回収系に回収する。反応混合物からの低沸点物質の分離は、窒素吹きつけ、次いで真空ストリッピングにより進せられる。残渣を次いで濾過する。濾液は47重量%の硫黄を含む所望の硫化組成物である。他の好ましい実施態様では、硫化有機化合物（成分(B)）は、少なくとも1種のジエノフィールと少なくとも1種の脂肪族共役ジエンとディールス-アルダー付加物である。特別の型の環状または2環状オレフィンに由来する。この硫化ディールス-アルダー付加物は、種々の硫化剤とディールス-アルダー付加物（後に詳述）とを反応させて調製される。より好ましくは、硫化剤は硫黄である。

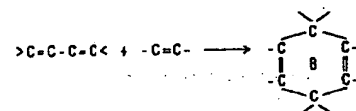
ディールス-アルダー付加物は、公知の、薬界ではよく知られた種類の化合物であり、ジエン合成、つまりディールス-アルダー付加物反応により調製される。この種の化合物に関する従来技術の要約は、ロシアの単行本、「ジエノフィールシントシス」(Dienovyi Sintesi Izdatel'stvo Akademii Nauk, SSSR, 1963; A. S. Onischenko)に見られる。この本は、L. マンデル (L. Mandel) によって英語訳され「ジエン合成」(A. S. オニチェンコ) として出版されている (N. Y., Daniel Davay and Co., Inc., 1964)。この単行本およびそこに引用されている参考文献の内容は、この明細書に示されている。基本的には、ジエン合成（ディールス-アルダー反応）は、少なくとも一種の共役ジエン ( $>C=C-C=C<$ ) と少なくとも一種のエチレン不飽和化合物 ( $>C=C<$ ) またはア

セチレン不飽和化合物 ( $-C=C-$ ) との反応を包含する。この後者のエチレンまたはアセチレン不飽和化合物はジエノフィールとして知られる。前記反応は次のように示される：

#### 反応1:

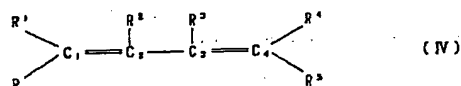


#### 反応2:



生成物AおよびBは、一般にディールス-アルダー付加物と言われる。本発明に使用される硫化ディールス-アルダー付加物の調製のための出発物質に用いられるのがこの付加物である。

1. 3-ジエン類の典型的な例としては、次式の脂肪族および脂環式共役ジオレフィン類またはジエン類が含まれる。  
(以下余白)



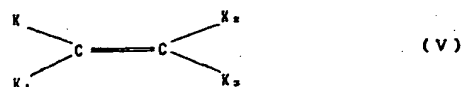
ここで、R からR<sup>5</sup>までは、それぞれ独立して、ハロゲン、アルキル、ハロ、アルコキシ、アルケニル、アルケニルオキシ、カルボキシ、シアノ、アミノ、アルケルアミノ、ジアルキルアミノ、フェニルおよび置換フェニル基でなる群から選択される。前記置換フェニル基では、隣接する炭素原子に結合したR類同士で上記ジエンにさらに二重結合を形成することはないという条件でR からR<sup>5</sup>に相当する1個〜3個の置換基がフェニル基に置換している。または、上記式において、R, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は前記のとおりであり、そしてR<sup>1</sup>およびR<sup>5</sup>はアルキレン基であって共同して窒素原子を含む環を形成する。

より好ましくは、R類のうち3個を越えないR類が水素以外の基であり、少なくとも1個が水素である。通常、ジエンの炭素総数は、20を越えない。好ましい実施態様においては、R<sup>1</sup>およびR<sup>5</sup>がいずれも水素であり残りのR類のうちの少なくとも1個もまた水素である付加物が用いられる。より好ましくは、R類が水素以外の場合に、これらのR類の炭素数は7またはそれを下まわる。最も好適な種類においては、これらのジエン類は、R, R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>が水素、クロロ、また

は低級アルキル基であるものが特に有用である。R類の特定例には次の群が含まれる：メチル、エチル、フェニル、H<sub>2</sub>COO-, N=C-, CH<sub>3</sub>O-, CH<sub>3</sub>COO-, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O-, CH<sub>3</sub>C(O)-, HC(O)-, Cl, Br, tert-ブチル, CF<sub>3</sub>, トリルなど。ディールス-アルダー付加物の調製に使用されるジエン類のなかでは、ビベリレン、イソプレレン、メチルイソプレレン、クロロブレンおよび1, 3-ブタジエンが好ましいもののいくつかである。

これらの環状1, 3-共役ジエン類に加えて、環状ジエン類もまたディールス-アルダー付加物を形成するのに有用である。これらの環状ジエン類の例としては、シクロペンタジエン類、フルベン類、1, 3-シクロヘキサジエン類、1, 3-シクロヘプタジエン類、1, 3, 5-シクロヘプタトリエン類、シクロオクタテトラエンおよび1, 3, 5-シクロノナトリエン類がある。これら化合物の種々の置換誘導体はジエン合成に用いられる。

上記ジエン類と反応させて付加物（試薬として使用される）を形成するのに適当なジエノフィール類は次式で示される：



ここでK類は式IIにおけるR類と同様である。ただし、1組のK類はさらに炭素-炭素結合を形成しうる（例えば、K-C≡C-K<sub>2</sub>）。ただし必ずしもそうである必要

はない。

より好ましい種類のジエノフィール類は、少なくとも1個のK類が電子受容性の基でなる群から選択されるものである。電子受容性の基としては、例えば、ホルミル、シアノ、ニトロ、カルボキシ、カルボ炭化水素オキシ、炭化水素カルボニル、炭化水素スルホニル、カルバミル、アシルカルバミル、N-アシル-N-炭化水素カルバミル、N-炭化水素カルバミル、およびN、N-ジ炭化水素カルバミル基がある。電子受容性でないK類としては、水素、炭化水素または置換炭化水素基がある。通常、炭化水素および置換炭化水素基は10を超える炭素原子をもたない。

N-炭化水素置換基に存在する炭化水素基は、より好ましくは、1~30個、特に1~10個の炭素を有するアルキル基である。このようなジエノフィール類の代表的な種類は次のとおりである：ニトロアルケン類、例えば、1-ニトロブテン-1、1-ニトロペンテン-1、3-メチル-1-ニトロブテン-1、1-ニトロヘプテン-1、1-ニトロオクテン-1、4-エトキシ-1-ニトロブテン-1；アルファ、ベータ-エチレン不飽和脂肪族カルボン酸エステル類、例えば、ブチルアクリレートおよびブチルメタクリレート、デシルアクリレートおよびデシルメタクリレート、ジ-（n-ブチル）-マレート、ジ-（1-ブチル-マレート）のようなアルキルアクリレート類およびアルファ-メチルアルキルアクリレート類（つまりアルキルメタクリレート類）；アクリロニトリル、メ

タクリロニトリル、ベータ-ニトロステレン、メチルビニルスルホン、アクロレイン、アクリル酸；アルファ、ベータ-エチレン不飽和脂肪族カルボン酸アミド、例えば、アクリルアミド、N、N-ジブチルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ドデシルメタクリルアミド、N-ベンチルクロトンアミド；クロトンアルデヒド、クロトン酸、ベータ、ベータ-ジメチルジビニルケトン、メチルビニルケトン、N-ビニルピロリドン、アルケニルハライド類、など。

ジエノフィールのうちひとつの好ましい種類は、少なくとも1個、そして2個を超えない数のK類が-C(O)O-Rである化合物である。ここで、Rは炭素原子数約40個までの飽和脂肪族アルコールの残基である。そのようなジエノフィール類としては、例えば、少なくとも1個のKがカルボエトキシ、カルボブトキシなどのようなカルボ炭化水素オキシ基であり、-Rが誘導される脂肪族アルコールが1価または多価アルコールであり得るジエノフィールがある。前記1価または多価アルコールとしては、例えば、アルキレングリコール類、アルカノール類、アミノアルカノール類、アルコキシ置換アルカノール類、エタノール、エトキシエタノール、プロパノール、ベータ-ジエチルアミノエタノール、ドデシルアルコール、ジエチレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラブチレングリコール、ヘキサノール、オクタノール、イソオクタールアルコールなどがある。このような特に好ましい種類のジエノフィールにおいては、2個を超えないK類が

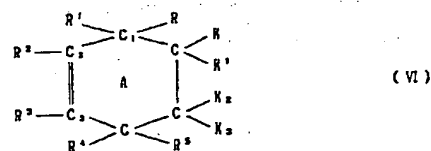
-C(O)-O-R<sub>0</sub>基であり、残りのK類は、水素または低級アルキル（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピルなど）である。

上で述べたタイプのジエノフィールの典型例は、K類の少なくとも1個が次の群のうちの一つである：水素、メチル、エチル、フェニル、HOOC-、HC(O)-、CH<sub>2</sub>=CH-、HC≡C-、CH<sub>2</sub>C(O)O-、ClCH<sub>2</sub>-、HOCH<sub>2</sub>-、アルファ-ピリジル、-NO<sub>2</sub>、Cl、Br、プロピル、イソブチルなど。

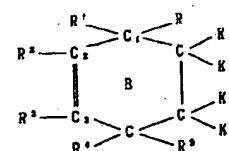
エチレン不飽和ジエノフィールに加えて、多くの有用なアセチレン不飽和ジエノフィールがある。アセチレン不飽和ジエノフィールとしては、例えば、プロピオールアルデヒド、メチルエチニルケトン、プロピルエチニルケトン、プロベニルエチニルケトン、プロピオール酸、プロピオール酸ニトリル、プロピオール酸エチル、テトラオール酸、プロパルギルアルデヒド、アセチレンジカルボン酸、アセチレンジカルボン酸ジメチルエステル、ジベンゾイルアセチレン、などがある。

環状ジエノフィールとしては、シクロペンテンジオン、クマリン、3-シアノクマリン、ジメチルマレイン酸無水物、3、6-エンドメチレン-シクロヘキセンジカルボン酸などが包含される。環状ジカルボン酸（例えばマレイン酸無水物、メチルマレイン酸無水物、クロロマレイン酸無水物）から誘導される不飽和ジカルボン酸無水物を除き、この種の環状ジエノフィールは入手しにくいことと経済的な面から商業上の有用性が限られている。

これらのジエンとジエノフィールとの反応生成物は次の一般式に相当する：



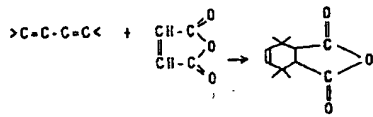
および



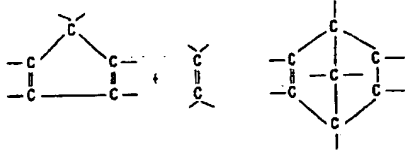
ここでRからR<sub>6</sub>、およびKからK<sub>2</sub>は前述のとおりである。反応に参与するジエノフィール部分がエチレン性ではなくアセチレン性であるときには、K類のうちの2個が1個から他の1個の炭素原子に向けてさらに別の炭素-炭素二重結合を形成する。ここで、ジエンおよび/またはジエノフィールがそれ自身環状であるときには、付加物は次に例示するように、明らかに二環式、三環式、縮合環式化合物などである：

(以下余白)

## 反応 3:



## 反応 4:



通常、付加物は、当量のジエンとジエノフィルとの反応を包含する。しかし、ジエノフィルが1個を超えるエチレン結合を有する場合には、さらにジエンが（反応混合物中に存在するのであれば）反応する可能性がある。

付加物、および該付加物を調製する工程は、さらに、次の実施例により例示される。

## 実施例 A

トルエン 400部および塩化アルミニウム66.7部を含む混合物を2ℓのフラスコに仕込む。このフラスコには、攪拌器、窒素導入管および固体の二酸化炭素で冷却した運流冷却器が備えられている。ブチルアクリレート 640部（5モル）およ

ブチルアクリレート付加物に変える。

## 実施例 D

実施例 B の方法に従い、液化ブタジエン 104部、メチルアクリレート 166部およびヒドロキノン 1部を撹動オートクレープ中に充填し、130～135℃で14時間加熱する。次に、この生成物をデカントし、揮発性物質を除去すると付加物 237部が得られる。

## 実施例 E

イソブレンとメチルメタクリレートとの付加物を次のようにして調製する。イソブレン 745部とメチルメタクリレート1095部とを、ヒドロキノン 5.4部の存在下で前記実施例 B の方法に従い撹動オートクレープ中で反応させる。付加物1490部が回収される。

## 実施例 F

ブタジエンとジブチルマレートとの付加物を次のように調製する。ジブチルマレート 915部、液化ブタジエン 216部およびヒドロキノン 3.4部を撹動オートクレープ中で実施例 B の手法に従って反応させると、付加物 810部が得られる。

## 実施例 G

ブタジエン 378部、N-ビニルピロリドン 778部およびヒドロキノン 3.5部を含む反応混合物を、あらかじめ-35℃に冷却した撹動オートクレープに入れる。このオートクレープを130～140℃に15時間にわたり加熱する。オートクレープ内を排気し、デカントし、そして反応塊から揮発性物質を除

びトルエン 240.8部を含む第2の混合物を上記AlCl<sub>3</sub>のスラリーへ、温度を37～58℃の範囲に保ちながら0.25時間をかけて添加する。その後、このスラリーにブタジエン 313部（5.8モル）を2.75時間をかけて加える。この間、反応塊は外部から冷却して50～61℃に保持される。この反応塊に窒素を約0.33時間にわたって吹き込み、その後、4ℓの分液ロートに移し、濃塩酸 150部と水1100部との混合溶液で洗浄する。その後、水1000部ずつを用い2度洗浄する。洗浄後の生成物は次に、未反応のブチルアクリレートおよびトルエンを除去するために蒸留にかけられる。この第1段階の蒸留残渣は、さらに9～10mmHgの圧力のもとで蒸留にかけられる。105～115℃の温度範囲にわたり目的とする生成物（785部）が採取される。

## 実施例 B

イソブレンとアクリロニトリルとの付加物が次のようにして調製される。イソブレン 136部、アクリロニトリル 106部およびヒドロキノン（重合禁止剤）0.5部を撹動オートクレープ中で混合し、130～140℃の温度範囲で16時間にわたり加熱する。オートクレープ内を排気し、内容物をデカントすると、淡黄色の液体が240部得られる。この液体から90℃、10mmHgで揮発性物質を除去すると、目的とする生成物が残渣として得られる。

## 実施例 C

イソブレン 136部、メチルアクリレート 172部およびヒドロキノン 0.9部を、実施例 B の方法を用いてイソブレン-メ

チルアクリレート付加物に変える。

## 実施例 H

実施例 B の手法に従って、液化ブタジエン 270部、インデシルアクリレート1060部およびヒドロキノン 4部を撹動オートクレープ中で、温度 130～140℃で約11時間反応させる。これをデカントし、揮発性物質を除去すると付加物1136部が回収される。

## 実施例 I

実施例 A の一般的手法に従って、シクロペンタジエン 132部（2モル）、ブチルアクリレート 256部（2モル）および塩化アルミニウム12.8部を反応させると、目的とする付加物が得られる。前記ブチルアクリレートと塩化アルミニウムをまず、攪拌装置と運流冷却器を備えた2ℓのフラスコに入れる。反応塊を59～52℃の範囲に加熱し、この間に前記シクロペンタジエンを0.5時間にわたって添加する。その後、反応塊を約7.5時間にわたり95～100℃に加熱する。この生成物を水 400部と濃塩酸 100部とを含有する溶液で洗浄し、水層を除去する。その後、反応塊にベンゼン1500部を加え、ベンゼン溶液を水 300部で洗浄し、水相を除く。ベンゼンを蒸留により除き、残渣を0.2mmHgで蒸留すると、蒸留物として付加物が回収される。

## 実施例 J

実施例 B の手段に従い、ブタジエンおよびアリルクロライド 2モルずつを使用し付加物を調製する。

## 実施例 K

ブタジエンとメチルアクリレートとの付加物 139部 (1モル) をデシルアルコール 158部 (1モル) でエステル交換する。試薬を反応用フラスコに入れ、ナトリウムメトキシド 3部を加える。その後、反応混合物を7時間にわたり 190～200℃に加熱する。反応塊を水酸化ナトリウム10%溶液で洗浄した後、ナフサ 250部を加える。ナフサ溶液は水洗する。充分に水洗したらトルエン 150部を加え、反応塊から 150℃、28mmHgで揮発性物質を除去する。暗かっ色の液体生成物 (225部) が回収される。この生成物を減圧下で分別蒸留にかけると、0.45～0.6部Hgで 130～133℃の沸点領域において生成物が 178部回収される。

## 実施例 L

反応混合物中のブタジンの量を 270部 (5モル) とすること以外は、実施例 A の一般的な手法を繰り返して行う。

硫黄含有化合物は、硫黄のような硫化剤と上記のタイプのディールスーアルダー付加物の少なくとも一種との混合物を加熱することにより容易に調製される。加熱の温度は約 110℃から使用するディールスーアルダー付加物の分解点未満の範囲である。通常約 110℃から約 200℃までの温度範囲が用いられる。この反応により、生成物の混合物ができ、そのうちのいくつかは同定されている。構造既知の化合物においては、硫黄が置換不飽和脂環式化合物の試薬に対して、この塩の二重結合に反応する。

ト類 (例えば、トリフェニルフォスファイト) のようなフォスファイト類が含まれる。

塩基性物質は、無機オキシド類および塩類でありうる。例えば、水酸化ナトリウム、酸化カルシウムおよび硫化ナトリウムがある。しかし、最も望ましい塩基性触媒は、アンモニアおよびアミン類を包含する窒素含有塩基性化合物である。このアミン類には、炭化水素置換の第1、第2および第3アミン類が含まれる。ここで、この炭化水素基は、アルキル、アリール、アラールキル、アルカリールなどであり、約1～20個の炭素原子を含有する。適当なアミン類には、アニリン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、ドデシルアミン、ナフチルアミン、クロウアミン類、N-エチルジプロピルアミン、N-フェニルベンジルアミン、N、N-ジエチルブチルアミン、m-トルイジンおよび2、3-キシリジンが含まれる。複素アミン類もまた有用であり、それには例えば、ピロリジン、N-メチルピロリジン、ピペリジン、ピリジンおよびキノリンがある。

より好ましい塩基性触媒としては、アンモニアおよび、第1、第2または第3アルキルアミン類が含まれる。前記アルキルアミン類のアルキル基の炭素原子数は約1～8である。この種のアミン類の代表的なものとしては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-sec-ヘキシルアミンおよびト

硫黄含有組成物の調製に用いられる硫黄のディールスーアルダー付加物に対するモル比は約 0.5:1 から約 10:1 であり、通常そのモル比は約 4:1 を下まわる。本発明のある実施態様においては、そのモル比は約 1.7:1 を下まわり、さらに好ましくは約 1:1 を下まわる。

この硫化反応は、鉱油、炭素数 7～18 のアルカンなどのような適当な不活性有機溶媒の存在下で行われうるが、通常、溶媒を必要としない。反応終了後、反応塊は濾過されおよび/またはその他の従来の精製手法で精製される。この種々の硫黄含有生成物を分離する必要はない。これら種々の硫黄含有生成物は、既知のおよび未知の構造の化合物を含む反応混合物の形で用いられるからである。

硫化水素は好ましくない夾雑物であるため、生成物から H<sub>2</sub>S を除去するのに役立つ標準的な操作工程を採用するのが有利である。水蒸気、アルコール類、空気または窒素ガスの吹き込みは、H<sub>2</sub>S の除去を助ける。H<sub>2</sub>S の除去はまた、これらのガスの吹き込みを行ないながらあるいは吹き込みを行うことなく減圧下で加熱することによっても行われる。

時には、反応混合物に、硫化反応触媒として有用な物質を加えることも有利である。これらの物質は酸性、塩基性または中性でありうる。有用な中性および酸性の物質としては、「スーパー フィルトロール」のような酸性化粘土、p-トルエンスルホン酸、ジアルキルフォスホロ 2 チオン酸、五硫化リンのような硫化リン、およびトリアリールフォスファイ

リ-n-オクチルアミンがある。これらのアミン類の混合物も用いられ得、そして、アンモニアとアミン類との混合物も用いられ得る。

触媒が用いられるときには、その量は通常、付加物の重量の約 0.05～2.0% である。

次の実施例は、ディールスーアルダー付加物に由来する硫黄含有化合物の調製法を示している。

## 実施例 III

実施例 C で得られるイソブレン-メタクリレート付加物 255部 (1.65モル) を 110～120℃に加熱し、これに硫黄 53部 (1.65モル) を 45分間をかけて加える。130～160℃で 4.5 時間にわたり加熱を続ける。室温に冷却した後、反応化合物を中程度に焼結したガラスロートで濾過する。濾液は、目的とする硫黄含有生成物 301部である。

## 実施例 IV

ブチルアクリレートとイソブレンとのディールスーアルダー付加物 1175部 (6モル)、および硫黄 192部 (6モル) を含む反応混合物を 108～110℃に 0.5時間、そして次に 155～165℃に 8時間加熱する。この間、窒素ガスを反応混合物中に 1時間あたり 0.25～0.5標準立方フィートの割合で吹き込む。加熱が終わったら反応化合物を放冷し、室温にて濾過する。その後、生成物を 24時間放置し、再濾過する。濾液は目的とする生成物である。

## 実施例 V

硫黄 (4.5モル) およびイソブレン-メチルメタクリレート付加物 (4.5モル) を室温で混合し、110℃で1時間加熱する。この間、反応塊に窒素ガスを1時間あたり0.25~0.5標準立方フィートの割合で吹き込む。次いで、反応混合物の温度を上げて150~155℃とし窒素を吹き込みつつ6時間保持する。加熱終了後、反応塊を室温に冷却されるまで数時間放置し、その後濾過する。濾液は、目的とする硫黄含有生成物842部である。

#### 実施例VI

攪拌装置、遠流冷却器および窒素導入管を備えた1ℓのガラスコに、ブタジエンおよびイソデシルアクリレートの付加物256部 (1モル) および硫黄51g (1.6モル) を仕込む。これを12時間加熱し、21時間放置した後室温で濾過すると、濾液として目的とする生成物が得られる。

#### 実施例VII

実施例Iで調製されるブチルアクリレート-ブタジエン付加物1703部 (9.4モル)、硫黄280部 (8.8モル) およびトリフェニルホスファイト17部の混合物を反応容器中に調製する。これを2時間をかけて約185℃まで徐々に加熱する。この間、攪拌し窒素ガスを流し続ける。反応は、160~170℃近くの発熱反応であり、この混合物は約185℃に3時間保持される。この混合物を2時間をかけて90℃まで冷却し、フィルターエイドを開いて濾過する。濾液は目的とする生成物であり、硫黄を14.0%含有する。

加物500部 (2.7モル) および硫黄109部 (3.43モル) の混合物を調製する。これを180℃に加熱し、約180~190℃に約6.5時間保持する。窒素ガスを流して硫化水素臭を除きながら、この混合物を冷却する。反応混合物を濾過すると、濾液は目的とする生成物であり、硫黄15.8%を含有する。

#### 実施例XIII

実施例Iで調製されるブチルアクリレート-ブタジエン付加物728部 (4.0モル)、硫黄218部 (6.8モル) およびトリフェニルホスファイト7部の混合物を調製する。これを攪拌しながら約181℃になるまで1.3時間をかけて加熱する。反応混合物を窒素置換し181~187℃に3時間保持する。1.4時間をかけて約85℃まで放冷した後、反応混合物をフィルターエイドを用いて濾過すると、濾液は目的とする生成物であり、硫黄23.1%を含有する。

#### 実施例XIV

実施例Iで調製されるブチルアクリレート-ブタジエン付加物910部 (5モル)、硫黄208部 (6.5モル) およびトリフェニルホスファイト9部の混合物を調製する。これを攪拌し窒素を流しながら約140℃になるまで1.3時間をかけて加熱する。さらに温度が187℃になるまで1.5時間にわたり加熱を続け、183~187℃に3.2時間保持する。この混合物を89℃に冷却し、フィルターエイドで濾過すると、濾液は目的とする生成物であり、硫黄18.2%を含有する。

#### 実施例XV

#### 実施例VIII

トリフェニルホスファイトを反応混合物から除くこと以外は実施例VIIIの工程を繰り返して行う。

#### 実施例IX

トリフェニルホスファイトの代わりにトリアミルアミン2.0部を硫化反応の触媒として使用すること以外は、実施例VIIIの工程を繰り返して行う。

#### 実施例X

実施例Iで調製されるブチルアクリレート-ブタジエン付加物547部、およびトリフェニルホスファイト5.5部の混合物を反応容器中に調製する。攪拌しながらこれを約50℃に加熱し、30分をかけて硫黄94部を添加する。この混合物を窒素を流しながら3時間で150℃に加熱する。次に、この混合物を約1時間約185℃に加熱する。反応は発熱反応であり、約5時間にわたり冷却水ジャケットを用い反応温度を約185℃に保持する。反応容器内の内容物を85℃に冷却し、鉱油33部を加える。この混合物をこの温度で濾過すると、濾液は目的とする生成物であり、硫黄の付加物に対する比率は0.98/1である。

#### 実施例XI

トリフェニルホスファイトを反応混合物に入れなかったこと以外は実施例Xの一般的手法を用いる。

#### 実施例XII

実施例Iで調製されるブチルアクリレート-ブタジエン付

実施例Iで調製されるブチルアクリレート-ブタジエン付加物910部 (5モル)、硫黄128部 (4モル) およびトリフェニルホスファイト9部の混合物を調製する。これを攪拌し、窒素を流しながら142℃になるまで約1時間をかけて加熱する。温度が185~186℃になるまで約2時間をかけて加熱を続け、この混合物を185~187℃に3.2時間にわたり保持する。この反応混合物を96℃まで放冷し混合物をフィルターエイドで濾過すると、濾液は目的とする生成物であり、硫黄12.0%を含有する。

#### 実施例XVI

混合物が硫黄259部 (8.09モル) を含有すること以外は実施例XVの一般的な手法を繰り返す。この方法で得られる生成物は、硫黄21.7%を含有する。

#### 実施例XVII

ブチルアクリレートとイソブレンとのディールス-アルダー付加物1175g (6モル) および硫黄384g (12モル) を含む反応混合物を、0.5時間にわたり1.08℃~110℃に加熱し、その後、155~165℃に6時間加熱する。この間窒素ガスを反応混合物中に1時間あたり0.25~0.5標準立方フィートの割合で吹き込む。加熱が終了したら反応混合物を放冷し、室温で濾過する。その後、生成物を24時間放置し、再濾過する。濾液は目的とする生成物であり、その重量は1278gである。

#### 実施例XVIII~XXII

実施例XⅤからXⅩⅡは、本発明に有用な他の硫黄含有化合物の調製法を示す。各々の例において、付加物および硫黄を反応フラスコ中に混合し、150～160℃の温度範囲で7～10時間にわたり加熱する。この間、反応混合物には窒素を吹き込む。硫化生成物を室温に放冷し、数時間放置する。その後、反応塊を濾過すると、濾液は目的とする硫黄含有生成物である。

実施例の付加物		硫黄の付加物に 対するモル比
XⅤ	3	2 : 1
XⅥ	2	2 : 1
XⅦ	10	4 : 1
XⅧ	8	4 : 1
XⅨ	11	5 : 1

硫黄含有生成物が $\text{Na}_2\text{S}$ を約5重量%～約75重量%の割合で含有する硫化ナトリウム水溶液で処理されると、該処理物は、新たに溶かれた金属銅を黒くさせることがほとんどないということがわかっている。

上記処理は、硫化反応生成物と硫化ナトリウム溶液とを、未反応の硫黄が除去されるのに十分な時間かきまぜることを包含する。その時間は通常、数分から数時間であり、未反応の硫黄の量、硫化ナトリウム溶液の量および濃度に依存する。その温度は厳密ではないが、通常、約20℃～約100℃の範囲である。この処理の後、水相は例えばデカンテーションなど

の通常の手法で有機相から分離される。他のアルカリ金属スルフィド類 $\text{M}_2\text{S}_x$ （ここで、Mはアルカリ金属であり、xは1, 2, または3である）も未反応の硫黄を除去するのに用いられる。しかし、xが1よりも大きい化合物はほとんど効力がない。硫化ナトリウム溶液が、経済的理由および効果の点から、より好ましい。この方法は、米国特許第3,498,915号により詳細に開示されている。

反応生成物を固体で不溶性の酸性物質、例えば酸性化粘土または酸性樹脂、で処理した後に硫化反応塊を濾過すると、生成物の色および溶解性の点で品質が向上することが確認されている。このような処理は、反応混合物を約0.1重量%～約10重量%の固体の酸性物質に約25～150℃の温度で充分に混合し、次いで生成物を濾過する工程を包含する。

前述のように、上記反応で調製される含硫黄含有生成物を分離する必要はない。反応生成物は、構造が確認された化合物と構造未知の化合物とを含む混合物である。反応混合物を各成分に分離するのは経済的に有利でないため、硫黄含有化合物の混合物として使用される。

反応混合物から最後に残った微量の不純物を除去するには、不活性な有機溶媒を液状の反応生成物に加え、充分に混合した後再濾過する方法を採用するのが時に望ましい。特に使用する付加物が例えば $\text{AlCl}_3$ のようなルイス酸触媒を使用して調製される場合はそうである。次いで、溶媒は生成物から揮発・除去される。このような溶媒で適当なものは上述のタイ

プであり、それには例えば、ベンゼン、トルエン、高級アルカン類などがある。特に有用な種類の溶媒はテキスタイルスピリッツである。

本発明に使用される硫化生成物を精製するのに、さらに、他の通常の精製手法が有利に採用されうる。例えば、濾過効率を上げるために市販のフィルターエイドが濾過前に加えられる。使用する形態において実質的に固形物質がすべて除去される必要があるときには、珪藻土で濾過することが特に有効である。しかし、それらの手段は当業者に公知であるので、ここで詳細に論じる必要はないであろう。

本発明で用いられる硫化組成物（成分B）は、少なくとも1種の硫化テルペン化合物、または少なくとも1種のテルペンと他の少なくとも1種のオレフィン化合物とを含む混合物の硫化により調製される組成物であろう。

明細書と請求範囲で用いられるような“テルペン化合物”という用語は、テルペンチン、松根油、およびジベンテンに含まれているような実験式 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ を有する種々の異性体テルペン炭化水素、および種々の合成および天然に存在する酸素含有誘導体、を含むものとする。これらの種々化合物の混合物は、特に松根油やテルペンチンのような天然の産物が用いられる場合に、一般に用いられるであろう。例えば、松の廃材の高温蒸気での分解蒸留により得られる松根油は、 $\alpha$ -テルピネオール、 $\beta$ -テルピネオール、 $\alpha$ -フェンコール、カンファー、ボルネオール/イソボルネオール、フェンコン、

エストラゴール、ジヒドロ- $\alpha$ -テルピネオール、アネトール、および他のモノテルペン炭化水素などのテルペン誘導体の混合物を含む。ある松根油における種々成分の特定の比や量は、特定の起源や精製の程度に依存するであろう。一群の松根油由来産物はハーキュリーズ・インコーポレイテッドから市販されている。ハーキュリーズ・インコーポレイテッドから入手できるテルペンアルコールとして一般に知られている松根油産物は、特に本発明で用いられる硫化産物の調製に有用であることがわかった。そのような産物の例に、約95～97%の $\alpha$ -テルピネオールを含む $\alpha$ -テルピネオール(Terpineol)、典型的には96.3%の三級アルコールを含む高純度三級テルペンアルコール混合物；テルペン水和物の脱水により得られる異性体テルピネオールの混合物で、約60～65重量%の $\alpha$ -テルピネオール、15～20%の $\beta$ -テルピネオールおよび18～20%の他の三級テルペンアルコールを含むテルピネオール 318 プライム(Terpineol 318 Prime)、がある。有用な松根油産物の他の混合物および等級もまた、Yarnor 302, Herco 松根油, Yarnor 302W, Yarnor F および Yarnor 60などの表示でハーキュリーズ社から入手できる。

本発明の組成物に利用できるテルペン化合物は、硫化テルペン化合物、テルペン化合物の硫化混合物、または少なくとも1種のテルペン化合物と少なくとも1種の硫化テルペン化合物との混合物である。硫化テルペン化合物は、以後さらに完全に述べられるように、テルペン化合物を、硫黄、ハロゲ

ン化硫黄、あるいは硫黄または二硫化硫黄の硫化水素との混合物で硫化することにより調製できる。また、種々のテルペン化合物の硫化は先行技術に述べられている。例えば、松根油の硫化は米国特許第 2,012,446号に述べられている。

テルペン化合物と組合せられるであろう他のオレフィン化合物は、先に述べたような数種のオレフィン化合物のいずれかであろう。例えば、オレフィンは上式Ⅳで示した型のものである。

テルペンとの組合せで用いられる他のオレフィンまたは、不飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸エステル、それらの混合物、またはこれらと上述のオレフィンとの混合物であろう。ここで用いる「脂肪酸」という用語は天然に存在する植物または動物の脂または油の加水分解により得られるであろう酸を指す。これらの脂肪酸は通常16から20個の炭素原子を含んでおり、また飽和脂肪酸および不飽和脂肪酸の混合物である。天然に存在する植物または動物の脂や油に一般に含まれている不飽和脂肪酸は1つまたはそれ以上の二重結合を有しており、そのような酸にはパルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、およびエルカ酸が含まれる。

不飽和脂肪酸は、ラード油、トール油、ビーナッツ油、大豆油、綿実油、ヒマワリ種子油、または麦芽油などの天然に存在する動物油および植物油から得られるような酸の混合物を含むであろう。トール油はロジン酸、主にアビエチン酸、と不飽和脂肪酸、主にオレイン酸とリノール酸、との混合物

である。トール油は木材パルプ製造の硫化プロセスの副産物である。

特に好ましい不飽和脂肪酸エステルは脂肪油、すなわち、グリセロールと上述の脂肪酸の天然にあるエステル、および類似の構造の合成エステルである。不飽和を含む天然の脂肪や油の例に、牛脚油、ラード油、貯蔵脂、牛脂などのような動物脂肪がある。天然の植物油の例に、綿実油、トウモロコシ油、ケシ種子油、ペニバナ油、ゴマ油、大豆油、ヒマワリ種子油および麦芽油がある。

有用な脂肪酸エステルはまた、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸およびベヘン酸のような上述の型の脂肪酸オレフィン酸をアルコールおよびポリオールと反応させて調製されるであろう。上に示した酸と反応するであろう脂肪酸アルコールの例に、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどの一価アルコールと、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセロールなどの多価アルコールがある。

本発明の組成物の調製でテルペン化合物とともに用いられる他のオレフィン化合物に、該オレフィン化合物の硫化誘導体がある。従って、該オレフィンまたは、上に示したオレフィン化合物、それらの硫化誘導体、または該オレフィン化合物と硫化誘導体との混合物のどれか1つまたはそれ以上であろう。硫化誘導体は、硫黄、ハロゲン化硫黄、あるいは硫黄または

二硫化硫黄と硫化水素との混合物のような硫化剤を用いて、当該分野で既知の方法により調製できる。

硫化される混合物に含まれるテルペン化合物および他のオレフィン化合物の量は広い範囲で変わり得るが、所望の油溶性を有する硫化組成物を得るには、十分な量の他のオレフィン化合物が混合物中に含まれるべきである。ある形式化において、硫化松根油のような硫化テルペンは所望の油溶性特性を示さない可能性が観察されており、従って、所望の油溶性を有する硫化組成物を生じるには、硫化される混合物は十分な量の他のオレフィン化合物を含んでいることが必須である。一般に、テルペンの他のオレフィンに対する当量比は約1:20から約10:1であり、さらに一般的には約1:10から約5:1の範囲であろう。さらに好ましくは、テルペンの他のオレフィンに対する当量比は約1:10から約2:1であろう。上で述べたように、他のオレフィン化合物は(i)少なくとも3個の炭素原子を含んでいる少なくとも1種の脂肪酸、アリアル脂肪酸、または脂環式のオレフィン炭化水素、(ii)少なくとも1種の不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸エステル、(iii)少なくとも1種の(i)または(ii)の硫化誘導体、および(iv)それらの混合物であろう。混合物が利用される場合、種々のオレフィン化合物の当量比は広い範囲で変えることができ、そして特定の当量比は、硫化組成物に求められる性質とともに用いられる原料に依存するであろう。

反応混合物に硫化促進剤として有用な物質を入れることは、

しばしば有利である。酸性、塩基性または中性のこれら促進剤については既に論じた。

用いられる促進剤の量は一般にテルペンとオレフィン化合物を併せた重量の約0.0005~2.0%である。好ましいアンモニアとアミン触媒の場合、併せた重量の1モル当たり約0.0005~0.5モルが好ましく、約0.001~0.1モルが特に望ましい。

水もまた反応混合物中に、促進剤として、あるいは上述の促進剤の1つまたはそれ以上のものの稀釈剤として、存在する。水が存在する場合、その量は通常オレフィン化合物の約1~25重量%である。しかし、水の存在は必須ではなく、従ってある型の反応装置を用いる場合、反応は実質的に無水条件下で行うのが有利であろう。

上述のように促進剤を反応混合物に入れる場合、反応を低い温度で行うことが出来、また生成物が一般に色が薄いことが、一般に観察される。

本発明で用いられる硫化剤は、例えば、硫黄、一硫化硫黄、または二硫化硫黄のようなハロゲン化硫黄、硫化水素と硫黄または二硫化硫黄との混合物などであろう。硫黄、または硫黄と硫化水素との混合物がしばしば好ましい。しかし、適当であれば、他の硫化剤をそれと置き換えても良いことがわかるであろう。市販のすべての硫化剤が本発明の目的に対して用いられ、そしてこれらの市販品に普通含まれる不純物は結果を損なわないであろう。

硫化反応が硫黄単独の使用により行われる場合、反応は単



に試薬を硫黄と約50から250で、通常約150から約210で、の温度で加熱するだけで行われる。テルペンと他のオレフィンとの併合物の硫黄に対する重量比は約5:1と約15:1との間、一般には約5:1と約10:1との間、である。硫化反応は効果的に攪拌を伴い、一般に不活性気体（例えば窒素）中で行われる。もし化合物または試薬のいずれかが反応温度で多少揮発性であれば、反応容器を密閉し、圧力下に維持されるであろう。硫黄を他の成分の混合物に一部加えることはしばしば有利である。

硫黄と硫化水素の混合物を本発明のプロセスに用いる場合、テルペンおよび他のオレフィンの1モル当たりの硫黄および硫化水素の量はそれぞれ、通常約0.3から約3グラム原子、および約0.1から約1.5モルである。好ましい範囲はそれぞれ、約0.5から約2.0グラム原子と約0.4から約1.25モルであり、最も望ましい範囲はそれぞれ、約0.8から約1.8グラム原子、および約0.4から約0.8モルである。回分操作では、成分はこれらの範囲になるようなレベルで供給される。半連続操作では、これらはいずれの比でも混ぜられるであろうが、物質収支をもとに、これらの比以内に消費されるように存在する。従って、例えば反応容器に初め硫黄のみを仕込む場合、オレフィン化合物と硫化水素を所望の比が得られるような速度で徐々に加えていく。

硫黄と硫化水素の混合物を硫化反応に用いる場合、硫化反応の温度範囲は一般に約50から約350度である。好ましい範

围は約100から200度であり、最適は約120から180度である。反応はしばしば、多分そして通常自己発生的な圧力（すなわち反応の経過中、自然に生じる圧力）である高圧下で行われるが、外部から圧力をかけてもよい。反応の間に生じる正確な圧力は、系の設計と操作、反応温度、および反応物と生成物の蒸気圧などの因子に依存し、そしてそれは反応経過の間に変動するであろう。

反応混合物は上述の成分と試薬とから完全に成っていることが一般に好ましいが、反応はまた、用いる温度範囲内で液体の不活性溶媒（例えば、アルコール、エーテル、エステル、脂肪族炭化水素、ハロゲン化芳香族炭化水素など）の存在下で行ってもよい。反応温度が例えば約200度と比較的高い場合、約150～170度位の低い温度では起こらない生成物からのある程度の硫黄の蒸発が生じるであろう。

硫化反応が完了するのに要する時間は、試薬、それらの比率、反応温度、促進剤の有無、および試薬の純度などに依存して変動するであろう。硫黄と二酸化硫黄の混合物を硫化剤に用い、そして反応を密閉容器内で圧力を上げて行う場合、反応の経過は反応容器内の圧力を測ることにより簡単に追跡できる。一般に反応は、圧力が一定値になった時に、完了したと見なすことができる。上述の手順による硫化混合物の調製後、実質的にすべての低沸点物質を除くことが一般に好ましい。この除去は、典型的には、反応容器を脱気するか、または常圧での蒸留、真空蒸留、真空ストリッピング、あるいは

は窒素のような不活性気体を適当な温度と圧力下で混合物に通すことにより、行われる。反応混合物中に存在するいかなる固体も、多くの場合、単に液体生成物を注ぎ出すことにより、簡単に除去できる。もしさらに固体を除去しようと思えば、濾過や遠心分離などの従来の技術が用いられるであろう。

ある場合では、ここで述べた手順に従い得られた硫化産物を処理して活性硫黄を減じることが望ましい。

以下の実施例は、本発明の成分(B)として有用な硫化テルペン化合物およびテルペンとオレフィン化合物との硫化混合物の調製を示す。

#### 実施例 X X II

反応容器に372部(2当量)の市販松根油(Sargent Welch)を仕込み、この松根油を加熱し、攪拌する。硫黄(128部)を、反応温度を約35度に維持しつつ、窒素を吹き込み、ゆっくり添加する。硫黄をすべて添加後、約145度で加熱還流しながら、窒素を反応混合物中であわだてる。約8時間の全反応時間後、混合物を濾過助剤で濾過する。この濾液は23.35%硫黄(理論値25.6)を含む所望の硫化産物である。

#### 実施例 X X IV

反応混合物が186部の松根油(1当量)と32部の硫黄(1.0当量)を含有する以外は、実施例X X IIの手順を繰返す。このようにして得られる生成物は15.6%(理論値14.68)の硫黄含量を有する。

#### 実施例 X X V

反応容器に372部(2当量)の松根油と96部(3当量)の硫黄を添加する。硫黄をすべて添加後、混合物を窒素を吹き込みながら150度で加熱し、混合物を約10時間この温度に保つ。反応混合物を濾過助剤で濾過し、この濾液は17.25%(理論値20.5)の硫黄含量を有する所望の生成物である。

#### 実施例 X X VI

松根油(372部、2当量)を反応容器に加え、この松根油を攪拌しながら加熱する。硫黄(190部、6当量)を攪拌済松根油にゆっくり加え、全部入れ終えた後に、約145度の温度に加熱した反応混合物に窒素を吹き込む。トリエタノールアミン(5.62部)を加え、混合物の加熱を硫黄が溶解するまで還流しながら続ける。混合物を濾過し、この濾液が25.4%の硫黄(理論値33.80)を含む所望の生成物である。

#### 実施例 X X VII

111部(0.5モル)の蒸留C<sub>10</sub>α-オレフィンと93部(0.5モル)の松根油との混合物を調製し、反応容器内で攪拌しながら加熱する。硫黄(64部、2モル)をゆっくり加え、そして反応温度を約170度に上げる。反応混合物を窒素を吹き込みながら160度の温度に維持する。いくらかの松根油の濃い還流のしずくが観察される。次いで反応混合物を冷却し、濾過助剤で濾過する。濾液は25.16%硫黄(理論値23.9)を含む所望の生成物である。

#### 実施例 X X VIII - X X XI

オレフィン:松根油:硫黄の当量比を変化させる以外は、

実施例XXVIIの一般手順を繰返し、そして実施例5では、0.043当量のトリエタノールアミンと0.01当量の2, 5-ビス (tert-オクチルジチオ) チアジアゾールから成る促進剤系を、松根油と混合物の各当量に対し促進剤として用いる。これら実施例に関するより詳細は次の表1に示す。

実施例	オレフィン	表 1		生成物中の% S 実際/理論
		オレフィン/ 松根油	Sの当量比	
XXVIII	C <sub>18</sub> オレフィン	1	1:1:3	19.07/19.09
XXIX	C <sub>18</sub> オレフィン	1	1:1:5	27.44/28.17
XXX	C <sub>18</sub> オレフィン	1	1:1:6	28.82/32
XXXI	C <sub>18</sub> オレフィン	1	1:1:5	24.57/27.77

#### 実施例XXXII

186部 (1当量) の松根油と168部 (1当量) のポリプロピレンの混合物を調製し、96部 (3当量) の硫黄を攪拌しながら加える。反応混合物を、窒素を吹き込みながら、約170℃の温度に加熱し、約10時間この温度に保つ。反応混合物を次いで冷却し、濾過助剤で濾過する。濾液は硫黄含量16.79% (理論値21.33%) を有する所望の生成物である。

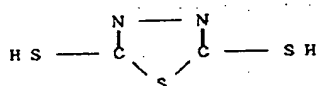
#### 実施例XXXIII

186部の松根油 (1当量)、126部のノネン (1当量) および192部 (6当量) の硫黄の混合物を調製し、約135℃で2時間還流し加熱する。一晩冷却後、10.1部のトリエタノールアミン (0.1当量) と4.3部の2, 5-ビス (tert-オクチルジチオ) チアジアゾールを促進剤として加える。混合物を、

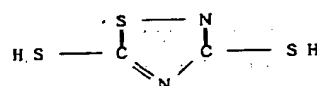
銅活性を阻害するのに有用である。

ジメルカプトチアジアゾール族を含む油溶性誘導体の調製に本発明の出発物質として使用できるジメルカプトチアジアゾールは次の構造式と名称を有する:

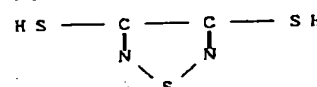
#### 2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール



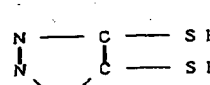
#### 3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-チアジアゾール



#### 3, 4-ジメルカプト-1, 2, 5-チアジアゾール



#### 4, 5-ジメルカプト-1, 2, 3-チアジアゾール



これらの内、最も使い易く、本発明の目的に対して好ましいものは2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール

窒素を吹き込みながら135~140℃で、反応混合物が透明になるまで加熱する。混合物をさらに6時間還流しながら加熱し、そして濾過助剤で濾過する。濾液は33.49%硫黄 (理論値37.1%) を含む所望の生成物である。

#### 実施例XXXIV

ポリプロピレン (252部、1.5当量) を、コンデンサーと攪拌器を装備した反応容器に仕込む。ポリプロピレンを攪拌し、そして48部 (1.5当量) の硫黄を加える。この反応混合物を約170℃に加熱し、この温度で約5時間保ち、そして冷却する。松根油 (279部、1.5当量) を反応混合物に加え、約150℃の温度に加熱し、この温度で約8時間窒素を吹き込みながら保つ。混合物を冷やし、濾過助剤で濾過し、硫黄含量8.36% (理論値8.2%) を有する所望の生成物を得る。

ジチオカルバミン酸金属塩 (成分(A)) と硫化有機化合物 (成分(B)) の相対量は組成物の用途により広い範囲で変化するであろう。一般に、金属塩 (A) の硫化付加物 (B) に対する重量比は約1:10から約50:1の範囲内である。本発明の組成物に含まれるこの2つの成分の正確な量は当業者には容易に決定できる。

本発明の組成物はまた、少なくとも1種の補助腐食阻害物質 (成分(C)) を含む。1つの実施態様において、腐食阻害成分 (C) は少なくとも1種のジメルカプトチアジアゾールまたはその油溶性誘導体である。そのような物質は腐食阻害性を示し、そして特にそのような組成物は銅さびのような

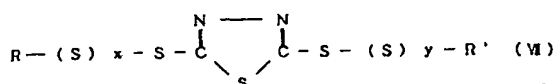
である。本化合物は以後、時々DMTDと称されるであろう。しかし、他のジメルカプトチアジアゾールのいずれも、DMTDのすべてまたは一部と置き換えて良いことを理解されたい。

DMTDは、1モルのヒドラジンまたはヒドラジン塩と2モルの二硫化炭素とをアルカリ媒質中で反応させ、次いで酸性化することにより容易に調製される。

本発明の組成物が潤滑オイルの調製に利用される場合、成分(C) はDMTDまたはDMTD誘導体であろう。DMTDの誘導体は文献にあり、その様な化合物のいずれでも本発明の組成物に含まれ得る。DMTDのある誘導体の調製はE. W. Fields "Industrial and Engineering Chemistry", 49, p. 1361-4 (September 1957) に述べられている。DMTDの油溶性誘導体の調製については、既に調製したDMTDを用いること、またはDMTD自体を作り次いでDMTDと反応させる物質を加えること、が可能である。

米国特許第2,719,125号; 第2,719,126号; および第3,087,937号は、種々の2, 5-ビス- (炭化水素ジチオ) -1, 3, 4-チアジアゾールの調製を示している。炭化水素基は脂肪族または芳香族であり、それには環式、脂環式、アラルキル、アリール、およびアルカリルが含まれる。このような組成物は銅、鋅合金および類似の金属の効果的な腐食阻害剤である。そのようなポリスルフィドは次の一般式で表される:

(以下余白)

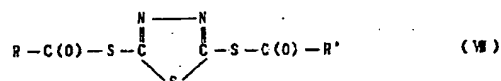


ここで、RとR'は同一または異なる炭化水素基で、xとyは0から約8までの整数であり、そしてxとyの合計は少なくとも1である。このような誘導体の調製プロセスは米国特許第2,191,125号に示されており、DMTDと適当なスルフェニルクロリドとの反応、またはジメルカプトジアチアゾールを塩素と反応させ生じたジスルフェニルクロリドを一級または三級メルカプタンと反応させること、を包含する。最初の手順で有用な適切なスルフェニルクロリドは、メルカプタン(RSHまたはR'SH)を四塩化炭素中で塩素を用いて塩素化することにより得られる。第2の手順では、DMTDを塩素化し所望のビススルフェニルクロリドをつくり、次いでこれを少なくとも1種のメルカプタン(RSHおよび/もしくはR'SH)と反応させる。米国特許第2,719,125号；第2,719,126号；および第3,087,937号の開示をここで、本発明の組成物に有用なDMTD誘導体の記述に対して、引用文献として採用する。

米国特許第3,087,932号は2,5-ビス(炭化水素ジチオ)-1,3-4-チアジアゾール調製の一段階プロセスを示している。この手順は、DMTD、またはそのアルカリ金属塩もしくはアンモニア塩、のいずれかとメルカプタンとを過酸

化水素および溶媒の存在下で反応させることを含む。DMTDの油溶性または油分散性反応産物はまた、DMTDをメルカプタンおよび酸と反応させて調製できる。このように調製された組成物は米国特許第2,749,311号に示されている。1から30個の炭素原子を含む脂肪族および芳香族のモノメルカプタンまたはポリメルカプタンが好ましいが、いずれのメルカプタンもこの反応に用いられる。米国特許第3,087,932号と第2,749,311号の開示をここで、本発明の組成物の成分(C)として利用できるDMTD誘導体の記述に対して、引用文献として採用する。

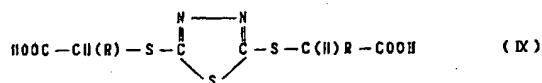
次の一般式を有するDMTDのカルボン酸エステルが米国特許第2,760,933号に記載されている：



ここでRとR'は、約2から約30またはそれ以上の炭素原子を含む、脂肪族基、アリール基、およびアルカリル基のような炭化水素基である。これらのエステルは、DMTDをハロゲン(塩素)化有機酸とモル比1:2で約25から約130℃の温度で反応させることにより、調製される。反応を促進するために、ベンゼンまたはジオキサンのような適当な溶媒を用いることができる。反応産物を稀釈アルカリ水溶液で洗い、塩化水素および未反応カルボン酸を除去する。米国特許第2,760,933

号の開示を、本発明の組成物に利用できる種々のDMTD誘導体の記述に対し、ここで引用文献として採用する。

少なくとも10個の炭素原子を有するα-ハロゲン化脂肪酸モノカルボン酸のDMTDとの縮合産物は米国特許第2,836,564号に示されている。これらの縮合産物は一般に次式で特徴づけられる：

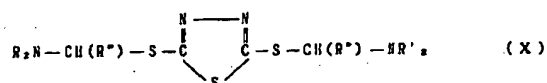


ここでRは少なくとも10個の炭素原子のアルキル基である。用い得るα-ハロゲン化脂肪酸脂肪酸の例にα-ブロモラウリル酸、α-クロロラウリル酸、α-クロロステアリン酸などがある。米国特許第2,836,564号の開示を、本発明の組成物に利用できるDMTD誘導体の開示に対して、ここで引用文献として採用する。

不飽和環式炭化水素および不飽和ケトンの油溶性反応産物はそれぞれ米国特許第2,764,547号と第2,799,652号に示されており、従ってこれらの開示もまた、本発明の組成物の成分(C)として有用な物質の記述に対し、ここで引用文献として採用する。'547号特許に示されている不飽和環式炭化水素の例にスチレン、α-メチルスチレン、ビネン、ジベンテン、シクロペンタジエンなどがある。米国特許第2,799,652号に示されている不飽和ケトンに、約4から40個の炭素原子およ

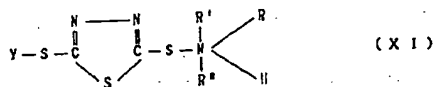
び1から6個の二重結合を含む脂肪族、芳香族または複素環式の不飽和ケトンがある。例としてメシチルオキシド、ホルン、イソホルン、ベンザルアセトフェノン、フルフラールアセトン、ジフルフリルアセトン、などがある。

米国特許第2,765,289号は、DMTDをアルデヒドおよびジアリールアミンとモル比約1:1:1から約1:4:4で反応させて得られる生成物を記述している。生じる生成物は次の一般式を有するものが考えられる：



ここでRとR'は同一または異なる芳香族基で、またR''は水素、アルキル基または芳香族基である。式Xで示されるような生成物の調製に有用なアルデヒドに1から24個の炭素原子を含む脂肪族アルデヒドまたは芳香族アルデヒドがあり、このようなアルデヒドの特定の例にホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒドなどがある。この特許の開示もまた、本発明の組成物の成分(C)に利用できる種々物質の同定に対して、ここに引用文献として採用する。

本発明の組成物の成分(C)はまた、次式を有するようなDMTDのアミン塩かも知れない：



ここでYは水素または下のアミノ基である：



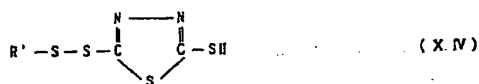
ここでRは脂肪族基、芳香族基、または複素環式基であり、またR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は約6から約60個の炭素原子を含む独立の脂肪族基、芳香族、または複素環式基である。このアミン塩の調製に用いられるアミンは脂肪族または芳香族のモノアミンまたはポリアミンで、そしてこのアミンは一級、二級、または三級アミンである。適当なアミンの特定例にヘキシルアミン、ジブチルアミン、ドデシルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、およびこれらの混合物がある。米国特許第 2,910,439号の開示を、その適当なアミン塩のリストに対して、ここで引用文献として採用する。

DMTDのジチオカルバメイト誘導体は米国特許第 2,690,999号と第 2,719,827号に述べられている。このような組成物は

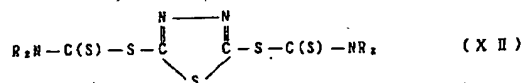
在下で、(a)すべての反応物を共に混合し加熱すること、(b)初めアルデヒドをアルコールまたは芳香族ヒドロキシ化合物と反応させ、生じた中間体をチアジアゾールと反応させること、または(c)アルデヒドを初めチアジアゾールと反応させ、生じた中間体をヒドロキシ化合物と反応させることにより、行うことができる。米国特許第 2,850,453号の開示をここで、本発明の組成物の成分(a)として有用なチアジアゾール誘導体の同定に対して、引用文献として採用する。

米国特許第 2,703,784号は、DMTDをアルデヒドおよびメルカプタンと反応させて得られる生成物を示している。このアルデヒドは米国特許第 2,850,453号に開示されているものと類似しており、そしてメルカプタンは約1から30個の炭素原子を含む脂肪族または芳香族のモノメルカプタンまたはポリメルカプタンであろう。適当なメルカプタンの例にエチルメルカプタン、ブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、チオフェノールなどがある。この特許の開示もまた引用文献に採用する。

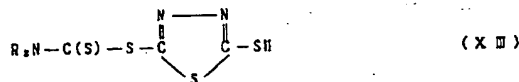
次式を有する2-炭化水素ジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール調製物が米国特許第 3,663,561に記載されている：



次式で示すことができる：



および



ここで、R基はアルキル基、アラルキル基、およびアルカリル基からなる群より選択される直鎖または分岐鎖の飽和または不飽和炭化水素基である。これら2つの特許の開示もまた、本発明の組成物の成分(a)として有用な種々のチアジアゾルジチオカルバメイトの同定に対して、ここで引用文献として採用する。

米国特許第 2,850,453号は、DMTD、アルデヒド、およびアルコールもしくは芳香族ヒドロキシ化合物をモル比1:2:1から1:5:5で反応させて得られる生成物を記述している。用いられるアルデヒドは、1から20個の炭素原子を含む脂肪族アルデヒド、または5から約30個の炭素原子を含む芳香族アルデヒドまたは複素環式アルデヒドである。適当なアルデヒドの例にホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒドがある。反応は適切な溶媒の存在下または非存

ここでR'は炭化水素置換基である。この組成物は、等モル比の炭化水素メルカプタンとDMTDまたはそのアルカリ金属メルカプチドとの酸化的カップリングにより調製される。この組成物は優れた硫黄補促剤として報告されており、そして毒性硫黄による銅腐食を阻害するのに有用である。この化合物調製に用いられるモノメルカプタンは次式で示される：



ここでR'は1から約280個の炭素原子を含む炭化水素基である。過酸化物、次亜ハロゲン化合物または空気、またはそれらの混合物を酸化的カップリングの促進に用いることができる。モノメルカプタンの特定例にメチルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、デシルメルカプタン、および長鎖アルキルメルカプタン。例えば、1分子当たり3〜約70個のプロペン単位またはイソブチレン単位を有するプロペンポリマーおよびイソブチレンポリマー特にポリイソブチレンに由来するメルカプタンがある。米国特許第 3,663,561号の開示をここで、本発明の組成物の成分(c)として有用なDMTD誘導体の同定に対して、引用文献として採用する。

本発明の組成物の成分(c)として有用な他の物質は、チアジアゾール好ましくはDMTDを、油溶性分散剤好ましくは稀釈液中で実質的に中性または酸性のカルボキシル分散剤と、約100℃以上でこの混合物を加熱して反応させて得られる。この手順およびこれにより生じる誘導体は米国特許第4,136,043

号に示されており、この開示をここで引用文献として採用する。チアジアゾールとの反応で利用される油溶性分散剤はしばしば“無灰分散剤”として同定される。反応に有用な種々の型の適切な無灰分散剤が特許'043に示されている。

本発明の組成物の成分(C)として有用な他の物質は、チアジアゾール好ましくはDHTDと、過酸化物好ましくは過酸化水素との反応により得られる。得られる窒素および硫黄含有組成物を次にポリスルフィド、メルカプタン、またはアミノ化合物(特に油溶性の含窒素分散剤)と反応させる。この手順およびこれにより生じる誘導体は米国特許第4,246,126号に記載されており、この開示をここで引用文献として採用する。

米国特許第4,140,643号は、約10個までの炭素原子を含み少なくとも1つのオレフィン結合を有するカルボン酸または無水物を米国特許第4,136,043号に記載の型の組成物と反応させて調製される、油溶性の窒素および硫黄を含む組成物を記載する。好ましいカルボン酸または無水物は無水マレイン酸である。米国特許第4,136,043号と第4,140,643号の開示をここで、本発明の組成物の成分(C)として有用な物質の開示に対して、引用文献として採用する。

米国特許第4,097,387号は、ハロゲン化硫黄とオレフィンとの反応により生ずる中間体をさらにDHTDのアルカリ金属塩と反応させることにより調製されるDHTD誘導体を記載する。さらに最近、米国特許第4,487,706号は、オレフィン、二塩化硫黄およびDHTDを一段階反応で反応させて調製されるDHTD

誘導体を記載している。このオレフィンは一様に約6から30個の炭素原子を含む。米国特許第4,097,387号と第4,487,706号の開示をここで、本発明の組成物の成分(C)として有用な油溶性DHTD誘導体の記述に対し、引用文献として採用する。

本発明の組成物に含まれる油溶性ジメルカプトチアジアゾール誘導体のような補助的腐食阻害剤(成分(C))の量は本組成物の意図する使用目的により広い範囲にわたり変動するであろう。本発明の組成物が潤滑オイルの形としての調製物に利用される場合、この組成物に含まれるチアジアゾール誘導体の量は、最終潤滑オイルが所望の腐食阻害性を有するのに十分な量でなければならない。一般に補助的腐食阻害剤(C)の成分(A)と(B)との混合物に対する重量比は約0.001:1から約0.5:1である。

本発明の組成物はまた、組成物に付加的な望ましい性質を与えるのに有用な他の物質を含んでよい。本発明の組成物に含まれるであろう望ましい性質を持つ物質は、例えば、灰を生じるまたは無灰型の界面活性剤および分散剤、極圧剤、抗摩耗剤、色素安定剤、消泡剤などである。

本発明の1つの実施態様では、本発明の組成物は成分(A)、(B)および(C)に加えて、少なくとも1種の油溶性分散剤/界面活性剤(成分(D))を含むであろう。この分散剤/界面活性剤は灰を生じるもの、または無灰型のものであろう。

灰を生じる界面活性剤は、スルホン酸またはカルボン酸とアルカリ金属またはアルカリ土類金属との油溶性の中性およ

び塩基性塩により例証される。そのような酸の最も一般に用いられる塩はナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、およびバリウムの塩である。

用語“塩基性塩”は、金属が有機酸基に比べて化学量論的に大量に存在する金属塩を示すのに用いられる。塩基性塩の調製に一般に使用される方法は、酸の塩油溶液を、金属酸化物、水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩またはスルフィドのような金属中和剤の化学量論的過剰量と、約50℃の温度で熱し、そして得られる物質を濾過することを含む。大過剰の金属を取り込ませるために中和段階で“促進剤”を使用することは同様に知られている。促進剤として有用な化合物の例にフェノール、ナフトール、アルキルフェノール、チオフェノール、塩化アルキルフェノールおよびホルムアルデヒドとフェノール物質との縮合産物のようなフェノール物質；メタノール、2-プロパノール、オクタールアルコール、セロソルブ、カルピトール、エチレングリコール、ステアリアルアルコールおよびシクロヘキシルアルコールなどのアルコール；およびアニリン、フェニレンジアミン、フェノチアジン、フェニル-β-ナフチルアミンおよびドデシルアミンなどのアミンがある。特に有効な塩基性塩調製法は、酸を過剰の塩基性アルカリ土類金属中和剤および少なくとも1種のアルコール促進剤と混ぜ、この混合物を60〜200℃のような高温で炭酸塩にすることを含む。

無灰界面活性剤および無灰分散剤は、その構成により、分

散剤は燃焼により酸化ホウ素のような不揮発性物質を生じる可能性がある；しかし、それは通常金属を含まず、従って燃焼により金属含有灰を生じない、という事実にもかかわらず、そのように呼ばれている。多くの型が当該分野で既知であり、それらのいずれもが本発明の潤滑組成物に使用するのに適当である。以下はその例である：

(i) 少なくとも約34個好ましくは少なくとも約54個の炭素原子を含むカルボン酸(またはその誘導体)と、アミンのような含窒素化合物、フェノールやアルコールのような有機ヒドロキシ化合物、および/もしくは塩基性無機物質との反応生成物。これら“カルボキシル分散剤”の例は英国特許第1,306,529号および以下の多数の米国特許に記載されている：

3,163,603	3,351,552	3,541,012
3,215,707	3,399,141	3,542,680
3,271,310	3,433,744	3,574,101
3,281,357	3,448,048	3,630,904
3,311,558	3,451,933	3,632,511
3,340,281	3,467,668	3,725,441
3,346,493	3,522,179	Re 26,433

(ii) 比較的高分子量のハロゲン化脂肪族物質または脂環式物質と、アミン好ましくはポリアルキレンポリアミンとの反応生成物。これらは“アミン分散剤”として特徴づけられ、それらの例は、例えば以下の米国特許に記載されている。

3,275,554	3,454,555
-----------	-----------

3,438,757 3,565,804

(3) アルキル基が少なくとも約30個の炭素原子を含むアルキルフェノールと、アルデヒド（特にホルムアルデヒド）およびアミン（特にポリアルキレンポリアミン）との反応生成物で、これは「マンニッヒ分散剤」として特許づけられるであろう。以下の米国特許に記載されている物質がその例である：

2,459,112	3,442,808	3,591,598
2,984,550	3,454,497	3,634,515
3,166,516	3,461,172	3,697,574
3,355,270	3,539,533	3,725,480
3,413,347	3,586,629	3,980,569

(4) カルボキシル分散剤、アミン分散剤、またはマンニッヒ分散剤を、尿素、チオ尿素、二硫化炭素、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、炭化水素置換無水コハク酸、ニトリル、エポキシド、ホウ素化合物などの試薬で後処理して得られる生成物。この型の模範物質は以下の米国特許に記載されている。

3,036,003	3,282,955	3,493,520	3,639,242
3,200,107	3,366,569	3,513,093	3,649,659
3,254,025	3,373,111	3,539,633	3,697,574
3,278,550	3,442,808	3,579,450	3,703,536
3,281,428	3,455,832	3,600,372	3,708,422

(5) デシルメタクリレート、ビニルデシルエーテルおよび高分子量オレフィンのような油溶性モノマーと、極性置換基を含むモノマー、例えばアミノアルキルアクリレート、アミノ

アルキルアクリルアミド、およびポリ（オキシエチレン）置換アクリレートとのインターポリマー。これらは「重合分散剤」として特許づけられ、その例は以下の米国特許に開示されている：

3,329,658	3,666,730
3,449,250	3,687,849
3,519,565	3,702,300

上述の特許を、無灰分散剤の開示に対して、ここで引用文献として採用する。

界面活性剤／分散剤（成分(D)）を本発明の組成物に含む場合、成分(D)の(A)と(B)との合計重量に対する重量比は約1:0.5から約1:5の範囲であろう。

成分(A)、(B)、(C)および／もしくは(D)を含有する本発明の組成物は潤滑オイル組成物に有用である。本発明の組成物は直接潤滑剤に添加できる。しかし、好ましくは、それらを鉱油、ナフサ、ベンゼン、トルエンまたはキシレンなどの実質的に不活性な通常液体の有機希釈剤で希釈し、添加剤濃縮物とする。通常、これらの濃縮物は、本発明の組成物を約20重量%から約90重量%の割合で含み、さらにそれに加えて、当該分野で公知の下に示す添加物の1種またはそれ以上を含有し得る。

本発明の組成物は、リンをほとんどまたは全く含まない潤滑剤、特にリン成分含量が0.1%を下まわる割合、さらに一般的には約0.08%を下まわる割合である潤滑剤の性質の改善

に特に有用である。ある例では、潤滑組成物はリンを含まないであろう。一般に、本発明の潤滑オイル組成物に存在するリンは、ジチオリン酸塩より特別には第Ⅱ族金属ジチオリン酸塩、トリアルキル亜リン酸塩のような有機亜リン酸塩などの形である。約0.1重量%を下まわる割合のリン、さらに好ましくは約0.08重量%を下まわる割合のリンを含む潤滑オイル組成物は当該分野で「低リン潤滑オイル」として知られている。このような低リン潤滑剤または無リン潤滑剤では、硫酸を付加物に対して1:1を下まわるモル比で反応させて調製される硫酸デシルスーアルダー付加物（成分(B)）を用いることが好ましい。

本発明の潤滑オイル組成物は、潤滑粘度を有する油をその主要成分として含有する。このようなオイルとしては、天然および合成の潤滑オイル、およびそれらの混合物を含む。

天然オイル類には、動物油および植物油（例えばカスターオイル、ラードオイル）および無機潤滑オイルが含まれる。前記無機潤滑オイルとしては、例えば液体石油オイル類およびパラフィン形、ナフテン形またはこれらが混合されたパラフィン-ナフテン形の、溶剤処理または酸処理無機潤滑オイル類がある。石炭または頁岩から誘導された、潤滑に必要な粘度を有するオイル類もまた有用である。合成潤滑オイル類は炭化水素オイル類およびハロ置換炭化水素オイル類を包含する。それには例えば、重合および中間重合オレフィン類（例えば、ポリブチレン類、ポリプロピレン類、プロピレン-

イソブチレン共重合体、塩素化ポリブチレン類など）；ポリ（1-ヘキセン類）、ポリ（1-オクテン類）、ポリ（1-デセン類）など、およびこれらの混合物；アルキルベンゼン類（例えば、ドデシルベンゼン類、テトラデシルベンゼン類、ジノニルベンゼン類、ジ（2-エチルヘキシル）ベンゼン類など）；ポリフェニル類（例えばビフェニル類、ターフェニル類、アルキル化ポリフェニル類など）；アルキル化ジフェニルエーテル類およびアルキル化ジフェニルスルフィド類、およびこれらの誘導体、類似物および同族体など；がある。

アルキレンオキシド重合体および中間重合体そしてこれらの誘導体も公知の他のタイプの使用可能な潤滑オイル類である。これらの誘導体は、上記重合体の分子末端の水酸基がエステル化、エーテル化などにより修飾されている化合物である。これらの例としては、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの重合により調製されるポリオキシアルキレン重合体、これら重合体のアルキルおよびアリールエーテル類、またはこれら重合体のモノおよびポリカルボン酸エステル類であるオイル類がある。前記ポリオキシアルキレンエーテル類としては、例えば平均分子量約1000のメチルポリイソプロピレングリコールエーテル、分子量約500~1000のポリエチレングリコールジフェニルエーテル、分子量約1000~1500のポリプロピレングリコールジエチルエーテルなどがある。前記ポリオキシアルキレン重合体のモノおよびポリカルボン酸エステル類としては、例えば、テトラエチレングリコールの

酢酸エステル類、混合脂肪酸 ( $C_8 \sim C_{18}$ ) エステル類、または  $C_{15}$  オキソ酸ジエステルがある。

使用されうる合成潤滑オイル類の他の適当な種類としては、ジカルボン酸類と種々のアルコール類とのエステルがある。前記ジカルボン酸類としては、例えば、フタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸類、アルケニルコハク酸類、マレイン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノレイン酸二量体、マロン酸、アルキルマロン酸類、アルケニルマロン酸類などがある。上記アルコールとしては、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテル、アロピレングリコールなどがある。これらのエステルの特定例としては、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)、フマル酸ジn-ヘキシル、セバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジイソオクチル、アゼライン酸ジイソドデシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジデシル、セバシン酸ジエイコシル、リノレイン酸二量体のジ2-エチルヘキシルエステル、複合エステル(1モルのセバシン酸と、2モルのテトラエチレングリコールおよび2モルの2-エチルヘキサノ酸とを反応させて生成する)などがある。

合成オイル類として有用なエステル類はまた、 $C_8 \sim C_{18}$  のモノカルボン酸類と、ポリオール類およびポリオールエーテル類とから得られる化合物を包含する。前記ポリオール類お

よびポリオールエーテル類としては、例えば、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールなどがある。

ポリアルキル、ポリアリール、ポリアルコキシまたはポリアリーロキシシロキサンオイル類およびシリケートオイル類のようなシリコンベースのオイル類は他の有用な種類の合成潤滑剤を含む。これらのシリコンベースのオイル類としては、例えば、テトラエチレンシリケート、テトライソプロピルシリケート、テトラ(2-エチルヘキシル)シリケート、テトラ(4-メチルヘキシル)シリケート、テトラ(p-tert-ブチルフェニル)シリケート、ヘキシル(4-メチル-2-ペントキシ)ジシロキサン、ポリ(メチル)シロキサン類、ポリ(メチルフェニル)シロキサン類などがある。その他の合成潤滑オイル類は、リンを含有する酸類の液体エステル類、テトラヒドロフランの重合体類などを包含する。前記リンを含有する酸類のエステル類としては、例えば、トリクレシルホスフェート、トリオクチルホスフェート、デカンリン酸ジエチルエステルなどがある。

既述のタイプのオイル類としては、天然オイルの場合も合成オイルの場合も(およびこれらのうちの2種またはそれ以上の混合物の場合も)、未精製、精製および再生オイル類が本発明の組成物に使用されうる。未精製オイル類は、天然または合成物から精製処理を行うことなく直接得られる。例え

ば、レトルト操作から直接得られる頁岩油、1次蒸留で得られる石油オイル、またはエステル化工程で直接得られ、それ以上の処理を行わずに使用されるエステルオイルは、未精製オイルである。精製オイル類は、さらに1またはそれ以上の性質の精製を行い、そのものが有する1またはそれ以上の性質を改善して得ること以外は、未精製オイルに類似する。精製の手法は当業者に数多く知られている。例えば、溶媒抽出、2次蒸留、酸または塩基抽出、濾過、浸透などがある。再生オイル類は、精製オイル類を得るための方法と類似の方法であって、すでに使用に供した精製オイル類に適用される方法により得られる。このような再生オイル類はまた、リクレイムドオイル類またはリプロセスオイル類として知られる。これらはしばしば、使用済みの添加物やオイルの分解生成物を除くための付加的な処理がなされている。

本発明の組成物は、本発明の潤滑組成物中に、通常その特性(例えば、酸化-腐食抑制、抗摩耗および/または極圧の特性)を所望の程度改善するのに充分な量だけが添加される。さらに一般的には、この量は、使用される特定のオイルの重量に対して約0.001%から約20%である。ある潤滑剤中に使用される量適量は、明らかに、その組成物中の他の成分、潤滑剤の運転条件、および使用される特定の添加物に依存する。船舶用ディーゼルエンジンの潤滑用組成物のように特に過酷な条件下で使用される潤滑組成物の場合には、該組成物は、潤滑剤中に潤滑組成物の総重量に対して約30重量%まで、あ

るいはそれを越える量で存在しうる。

より好ましい実施態様においては、潤滑オイル組成物は、潤滑に必要な粘度を有するオイル、および上記の成分(A)、(B)および(C)を含有する。しかし、一般に成分(D)もまた潤滑剤に含まれるであろう。本発明においては、本発明の潤滑組成物中に他の添加剤を使用することも考えられる。そのような添加剤は、例えば、酸化抑制剤、流動点降下剤、極圧剤、抗摩耗剤、色安定剤および消泡剤のようなものがある。

本発明の潤滑剤に含有されうる補助極圧剤、そして腐食防止および抗酸化剤には、例えば、塩素化ワックスのような塩素化脂肪族炭化水素類、ベンジルジスルフィド、ビス(クロロベンジル)ジスルフィド、ジブチルテトラスルフィド、オレイン酸の硫化メチルエステル、硫化アルキルフェノール、硫化ジベンテンおよび硫化テルペンのような有機スルフィド類および有機ポリスルフィド類がある。ジチオリン酸の第II族金属塩には、ジシクロヘキシルジチオリン酸亜鉛、ジイソオクチルジチオリン酸亜鉛、ジ(ヘブチルフェニル)ジチオリン酸バリウム、ジノニルジチオリン酸カドミウム、および五硫化リンとイソプロピルアルコールおよびn-ヘキシルアルコールの等モル混合物との反応により生成するジチオリン酸の亜鉛塩が包含される。低リン含量の潤滑オイルを処方したい場合には、そのようなジチオリン酸塩は可成りであれば除かれるべきである。

上記補助極圧剤および腐食-酸化防止剤の多くはまた、抗

摩耗剤として作用する。ジアルキルジチオリン酸亜鉛はそのよく知られた例である。

流動点降下剤は、ここで述べる潤滑剤にしばしば含有される特に有用なタイプの添加剤である。オイルベースの組成物の低温度特性を改善する目的で、オイルベースの組成物にこのような流動点降下剤を使用することは公知である。例えば、「潤滑剤の添加剤」(C.V.スマルハーおよび R. ケネディ・スミス; レジウス・ヒルズ Co.パブリッシャーズ, クリーブランド, オハイオ, 1967) (C.V. Smalheer and R. Kennedy Smith; Lezius-Hiles Co. publishers, Cleveland, Ohio, 1967) の 8 頁を参照されたい。

有用な流動点降下剤の例は、ポリメタクリレート類; ポリアクリレート類; ポリアクリルアミド類; ハロパラフィンワックス類および芳香族化合物の重合生成物; ビニルカルボキシレートポリマー類; およびジアルキルマレート類と脂肪酸ビニルエステル類とアルキルビニルエーテル類との三元共重合体である。本発明の目的に有用な流動点降下剤, それらの調製のための手法およびその用途については, 米国特許第 2,387,501 号; 2,015,748 号; 2,655,479 号; 1,815,022 号; 2,191,498 号; 2,666,746 号; 2,721,877 号; 2,721,878 号および 3,250,715 号に開示がある。これら特許に記載された適切な開示内容はここに示されている。

消泡剤は, 気泡の恒常的な生成を抑制または防止するのに用いられる。消泡剤の典型例は, シリコン類または有機重

合体を包含する。その他の消組成物は「気泡制御剤」(ヘンティ T. カーナー; ノイズ データ コーポレーション, 1976) (Henty T. Kerner; Noyes Data Corporation, 1976) 125 頁~162 頁に記載されている。

本発明の組成物(添加濃縮物および潤滑剤を含む)の例を次に示す。特に注釈のない限り部およびパーセントはすべて総組成物に対する重量を基準とする。

#### 実施例 1

	重量部
ジ(2-エチルヘキシル)ジチオカルバミン酸モリブデン	5
実施例 X V の生成物	0.5
式 VI の DMTD 誘導体, 但し $x = 0$ , また R' と R'' はヘキシル基	0.2

#### 実施例 2

ジブチルジチオカルバミン酸マグネシウム	5
実施例 I の生成物	5
式 VI の DMTD 誘導体, 但し $x = 0$ , また R' と R'' はオクチル基	0.2
塩基性石油スルホン酸マグネシウム	7.5

#### 実施例 3

ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛	5
実施例 X V の生成物	0.5

式 VI の DMTD 誘導体, 但し $x = 0$ , また R' と R'' はヘキシル基	0.2
---	-----

#### 実施例 4

ジアミルジチオカルバミン酸亜鉛	10
実施例 VI の生成物	10
米国特許第 2,703,784 号の実施例 1 に従い 調製された, DMTD, ホルムアルデヒドおよび 3 級オクチルメルカプタンの反応生成物	0.1

#### 実施例 5

ジアミルジチオカルバミン酸亜鉛	10
実施例 VI の生成物	10
米国特許第 3,663,561 号の実施例 1 の手順に 従い調製された, 2-エチルジチア-5-メル カプト-1, 3, 4-チアジアゾール	0.1

#### 実施例 6

鉱油	50
実施例 I の組成物	50

#### 実施例 7

鉱油	70
実施例 4 の組成物	30

#### 実施例 8

鉱油	94
実施例 5 の組成物	3

#### 実施例 9

鉱油	93.5
ジアミルジチオカルバミン酸亜鉛	3.90
実施例 VI の生成物	2.0
米国特許第 2,703,784 号の実施例 1 に従い 調製された, DMTD, ホルムアルデヒドおよび 3 級オクチルメルカプタンの反応生成物	0.1
アルキレンポリアミンとポリブチニル (分子量約 1700) 無水コハク酸の反応生成物	1.4
シリコン消泡剤	0.01

#### 実施例 10

鉱油	89.5
ジアミルジチオカルバミン酸亜鉛	2.0
実施例 V の生成物	2.0
エチレンポリアミンとポリイソブチニル (分子量約 1000) 無水コハク酸との反応生成物	4.1
塩基性石油スルホン酸マグネシウム	1.5
米国特許第 2,703,784 号の実施例 1 に従い 調製された, DMTD, ホルムアルデヒドおよび 1-オクチルメルカプタンの反応生成物	0.2
アルキル化アリアルアミン	0.7
シリコン消泡剤	0.007

#### 実施例 11

鉱油	90.3
ジアミルジチオカルバミン酸亜鉛	2.0



昭和61年9月30日

特許庁長官殿

## 1. 特許出願の表示

PCT/US86/00176

## 2. 発明の名称

硫黄含有組成物、および硫黄含有組成物を含有する  
添加濃縮物および潤滑オイル

## 3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国 オハイオ 44092

ウィクリフ、レークランド ブールバード 29400

名称 ザ ルブリゾル コーポレーション

代表者 ヒル、ジー、アール、

## 4. 代理人

住所 〒530 大阪府大阪市北区西天満6丁目1番2号

千代田ビル別館4階

氏名 (7828) 弁理士 山本秀策

電話 (大阪) 06-361-1139

## 5. 補正書の提出年月日

1986年5月2日

## 6. 添付書類の目録

(1) 補正書の翻訳文

1通



## 実施例Vの生成物

2.0

エチレンポリアミンとポリイソブチニル

(分子量約1000) 黒水コハク酸との反応生成物

4.1

塩基性石油スルホン酸マグネシウム

1.5

1, 3, 4-チアジアゾリル-2, 5-ビス-

(ジエチルジチオカルバメイト)

0.1

シリコン消泡剤

0.007

上述の本発明の組成物を含む潤滑オイル組成物は、改善された腐食阻害、抗酸化、抗摩耗および極圧特性を示す。本発明の潤滑オイル組成物が実質的にリンを含まず、そして硫黄の付加物に対するモル比が1:1を下まわる硫化ディールス-アルダー付加物を含む場合、良好なニトリル密閉適合性が得られる。

## 請求の範囲

1. (A) 次式の少なくとも1種のジチオカルバミン酸の少なくとも1種の金属塩:



ここで $R_1$ と $R_2$ は各独立の炭化水素基で、 $R_1$ と $R_2$ の炭素原子の総数は該金属塩を油溶性にするのに十分な数である。

(B) 少なくとも1種の油溶性硫化有機化合物、ここで (A) の (B) に対する重量比は約1:10から約50:1の範囲にある、および

(C) ジメルカプトチアジアゾールの油溶性誘導体の形の少なくとも1種の補助的腐食阻害剤、ここで (C) の (A) と (B) との混合物に対する重量比は約0.001:1から約0.5:1である。

を含有する油溶性組成物。

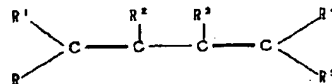
2. 前記 $R_1$ と $R_2$ が少なくとも2炭素原子を含むアルキル基であり、そして前記金属塩 (A) の金属が多価金属である請求の範囲第1項に記載の組成物。

3. 前記硫化有機化合物 (B) が硫化オレフィンである請求の範囲第5項に記載の組成物。

4. 前記硫化オレフィンが少なくとも1種のジエノフィールと少なくとも1種の脂肪族共役ジエンとの硫化ディールス-アルダー付加物であり、そして該ジエノフィールが $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン不飽和脂肪族カルボン酸エステル、カルボン酸アミド、ハライド、ニトリル、アルデヒド、ケトン、またはそ

れらの混合物を含有する請求の範囲第3項に記載の組成物。

5. 前記脂肪族共役ジエンが次式に相当する請求の範囲第4項に記載の組成物:



ここで $R$ から $R^6$ は水素、アルキル、ハロ、アルコキシ、アルケニル、アルケニルオキシ、カルボキシ、シアノ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、フェニルおよび置換フェニル基から成る群から独立に選択され、該置換フェニル基では、 $R$ から $R^6$ に相当する1から3個の置換基がフェニル基に置換されており; 又は $R$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は上に示されたもので、 $R^1$ と $R^6$ はアルケレン基であって共同して環状ジエンを形成する。

6. 前記ジエノフィールが、少なくとも1個、しかし2個を越えない $-C(OR)_2$ 基を含み該基の $R$ が約40炭素原子までの飽和脂肪族アルコールの残基であることによりさらに特徴づけられる請求の範囲第4項に記載の組成物。

7. 前記ジエンが1, 3-ブタジエンである請求の範囲第5項に記載の組成物。

8. 前記ジエノフィールがアクリル酸またはメタクリル酸のエステルである請求の範囲第5項に記載の組成物。

9. さらに (D) 油溶性分散剤／界面活性剤を含有し、(D) の (A) と (B) との合計重量に対する重量比が約 1 : 0.5 から約 1 : 5 の範囲である請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

10. 實質的に不活性で通常液体の稀釈剤を含み、そして前出の精求範囲のいずれかの組成物を約20から約90重量%の割合で含有する添加濃縮物。

11. 潤滑粘度を有するオイルを主成分として、少量の特性改善量の油溶性組成物を含有する潤滑オイル組成物であって、該油溶性組成物が、

(A) 次式のジチオカルバミン酸の金属塩：

$$R_1(R_2)H-CSSH \quad (I)$$

ここで $R_1$ と $R_2$ は炭素原子の総数が該金属塩を油溶性にするような数である各独立の炭化水素基である。

(B) 油溶性硫化有機化合物。ここで (A) と (B) の重量比は約 1 : 10 から約 50 : 1 である。および

(C) ジメルカプトチアゾールの油溶性誘導体の形の補助的腐食阻害剤。ここで (C) の (A) と (B) との混合物に対する重量比は約 0.001 : 1 から約 0.5 : 1 である。

を含有し、潤滑オイル組成物が約 0.1 重量 % を下まわるリンを含む組成物。

12. さらに (D) 油溶性分散剤／界面活性剤を含有し、(D) の (A) と (B) との合計重量に対する重量比が約 1 : 0.5 から約 1 : 5 の範囲である請求の範囲第 11 項に記載の潤滑剤組成物。

滑オイル組成物。

13. 前記リンがジチオリン酸塩の形で存在する請求の範囲第11項に記載の潤滑オイル組成物。

14. 前記潤滑オイル組成物が実質的にリンを含まない請求の範囲第12項に記載の潤滑オイル組成物。

15. 前記(B)が硫黄とディールス-アルダー付加物との約0.5:1から約10:1のモル比での反応生成物である請求の範囲第14項に記載の潤滑オイル組成物。

以上

國 際 調 查 報 告

International Application No. PCT/US 86/00176

<p><b>CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>ATTENTION: Do not leave blank. Indicate page, line, column, and word.</i></p> <p><b>IPC<sup>1</sup></b> <b>C 10 M 135/00 // (C 10 M 135:00; 135:02; 135:18; 135:36)</b></p> <p><b>G. FIELD SEARCHED</b></p>		<p><b>International Application No.</b> <b>PCT/US 86/00176</b></p> <p><b>Applying to International Patent Classification (IPC) in the same technical field as the IPC</b></p>
<p><b>Classification System</b> <b>Minimum Documentation Section 7</b></p> <p><b>IPC<sup>2</sup></b> <b>C 10 M</b></p> <p><b>Classification System</b> <b>Minimum Documentation Section 7</b></p> <p><b>IPC<sup>3</sup></b> <b>C 10 M</b></p> <p><b>Documentation Sectioned other than Minimum Documentation</b>  <i>to the extent that such documentation was included in the Patent Searcher's</i></p>		
<p><b>II. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*</b></p> <p><b>Category<sup>1</sup></b> <b>Extent of Document<sup>2</sup></b> <i>with abstract, where appropriate, of the relevant passages of</i> <b>Relevant to Claim No. of</b></p>		
X	<p>US, A, 2936561 (J. SCOTCHFORD ELLIOT) 27 May 1958</p> <p>see column 1, lines 14-51; column 2, lines 3-19; column 3, lines 42-61; column 4, lines 25-30</p>	1-6, 22
X	<p>US, A, 2999813 (R.C. GIVENS) 12 September 1961</p> <p>see claims 1-7 (cited in the application)</p>	1-5, 22
A	<p>US, A, 2394536 (G.H. DENISON) 12 February 1946</p> <p>see claims 1-8</p>	1-5
A	<p>US, A, 3632566 (L.E. COLEMAN) 4 January 1972</p> <p>see claims 1-11; column 20, line 70 - column 21, line 53 (cited in the application)</p>	1-18, 20-29, 33-34, 39-46
		./.
<p>* Briefed categories of search significance: <sup>1</sup></p> <p>"X" documents affecting the general state of the art which are not cited in the prior art search report</p> <p>"A" documents which are pertinent to the art but are not cited in the prior art search report</p> <p>"I" documents which are pertinent to the art but are not cited in the prior art search report</p> <p>"P" documents which are pertinent to the art but are not cited in the prior art search report</p> <p>"N" documents which are not pertinent to the art but are cited in the prior art search report</p> <p>"U" documents which are not pertinent to the art but are cited in the prior art search report</p> <p>"V" documents which are not pertinent to the art but are cited in the prior art search report</p> <p>"W" documents which are not pertinent to the art but are cited in the prior art search report</p> <p>"Y" documents which are not pertinent to the art but are cited in the prior art search report</p> <p>"Z" documents which are not pertinent to the art but are cited in the prior art search report</p>		
<p><b>III. CERTIFICATION</b></p> <p><b>Date of this Official Certificate of the International Searcher</b> <b>21 MAR 1986</b></p> <p><b>Date of filing of the international patent application</b> <b>21 April 1986</b></p> <p><b>Signature of the International Searcher</b> <b>M. VAN HOLST</b></p> <p><b>Signature of the Applicant</b> <b>M. VAN HOLST</b></p>		

Form PCT-20-270 (10/2008) (2/2010) (4/2012) (1/2013)

International Application No. **PCT/US 86/00176**

100

ALL DOCUMENTS REFERENCED TO BE RELEVANT (CONTINUATION FROM THE SECOND SHEET)		
Category	Column of Document, with indication, where appropriate, of the referenced page(s)	Referred to Class No.
A	EP, A, 0041597 (R.T. VAN DER BILT CO.) 16 December 1981 see claim 1 ---	1-5
A	FR, A, 2137957 (LUBRIZOL) 14 February 1975 see claims 1-17; page 24, line 8 - page 26, line 17; pages 27-28, table II, A; pages 29-30, table III, K ---	1-46
A	US, A, 4191659 (K.E. DAVIS) 4 March 1980 see claims 1, 25, 32, 39; column 9, line 54 - column 10, line 28; column 7, table II, example 37; column 12, lines 10-12 (cited in the application) ---	1-16, 20, 21, 32-38, 32-46
A	FR, A, 2365629 (E. COOPER) 21 April 1978 see claim 1; page 6, lines 31-33; page 13, line 28 - page 14, line 10 -----	19

Form PCT 15-A 313 Items 10-191 1-10-191 10-191

## ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/US 86/00176 (SA 12073)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 09/04/86

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 2836561		SE-A- 518200 GB-A- 767734 FR-A- 1130726 DE-A- 1013820 NL-C- 109843	
US-A- 2996813		None	
US-A- 2394536		None	
US-A- 3632566	04/01/72	US-E- 27231 GB-A- 1195749 FR-A- 1560370 DE-A, C 1543442 US-A- 3458915	11/04/72 24/06/70 21/03/59 08/04/71 03/03/70
EP-A- 0041397	18/12/81	JP-A- 57023493 US-A- 4360438	06/02/82 23/11/82
FR-A- 2237957	14/02/75	DE-A, C 2434637 AU-A- 7097274 GB-A- 1462287 US-A- 4136043 CA-A- 1041285 JP-A- 50070407 US-A- 4140643	06/02/75 08/01/75 19/01/77 23/01/79 31/10/78 11/06/75 20/02/79
US-A- 4191659	04/03/80	US-A- 4119549 US-A- 4119550	10/10/78 10/10/78
FR-A- 2365629	21/04/78	DE-A, C 2742359 US-A- 4147640 JP-A- 53052310 GB-A- 1560667 CA-A- 1074095 SE-A- 7710703 SI-B- 442094	30/02/78 03/04/79 13/05/78 06/02/80 25/03/80 25/03/78 09/09/85

For more details about this annex:  
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

## 第1頁の続き

⑥Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号
// C 10 M 159/12		2115-4H
(C 10 M 135/00		
135:02		
135:20		
135:18		
135:36)		
(C 10 M 141/10		2115-4H
135:02		
135:20		
135:18		
135:36		
137:10)		A-2115-4H
(C 10 M 159/12		
127:02		6692-4H
129:70		6692-4H
129:95)		
C 10 N 10:04		8217-4H
30:06		
30:10		
30:12		

⑦発明者 デービス, カーク エマーソン アメリカ合衆国 オハイオ 44143, ユークリッド, アバーデーン  
ドライブ 2105

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**